

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-066626

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/40
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-261467

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.2001

(72)Inventor : FUJIMORI TORU

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING THERMAL FLOW PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition having thermal flow adaptability and to obtain a finer pattern.

SOLUTION: The positive photosensitive composition for the method for forming a thermal flow pattern contains (a) a compound which generates an acid by irradiation with active rays or radiation and (b) resin which has a monocyclic or polycyclic alicyclic hydrocarbon structure and which decomposes by the effect of an acid to increase the solubility in an alkali developer.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) A positive type photosensitive composition for thermal flow pattern formation methods

containing resin in which has the cycloparaffin structure of a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation and the (b) monocycle, or many rings, it decomposes by operation of acid, and solubility in inside of an alkali developing solution increases.

[Claim 2]The positive type photosensitive composition according to claim 1 containing the (c) basic compound and the (d) organic solvent.

[Claim 3]The positive type photosensitive composition containing the (e) silicon system or a fluorochemical surfactant according to any one of claims 1 to 2.

[Claim 4]The positive type photosensitive composition containing a low molecular weight compound to which Tg (glass transition point) of a resist film which carries out (f) formation is changed according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5]By applying the positive type photosensitive composition according to any one of claims 1 to 4 on a substrate, heating at a desired temperature, forming, exposing and carrying out afterbaking processing and developing a resist film, A thermal flow pattern formation method applying a temperature still higher not less than 15 ** than temperature of afterbaking processing, changing a pattern, and carrying out minuteness making of the pattern after forming a desired pattern.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the positive type photoresist composition used for manufacture, such as a semiconductor integrated circuit element, a mask for integrated circuit manufacture, a printed-circuit board, and a liquid crystal panel.

[0002]

[Description of the Prior Art]Generally, when manufacturing a semiconductor integrated circuit element etc., pattern formation is carried out by spreading, baking, exposure, baking, and development using photoresist. Here, in order to achieve the further minuteness making, the thermal flow method is known especially as a contact hole use. This carries out shrinkage deforming of the pattern obtained once with heat, and makes a hole diameter small. Until now, this art is carried out only within i line exposure or KrF excimer laser exposure, and it was thought that the deployment to other applications was impossible.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention provides the positive type photoresist composition which has new thermal flow fitness, especially a positive type photoresist composition suitable for ArF excimer laser exposure, and there is in realizing a more detailed pattern.

[0004]

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out that the above-mentioned purpose was attained by performing thermal flow processing to chemical amplification type photoresist, as a result of inquiring wholeheartedly in view of this actual condition. That is, a positive type photosensitive composition concerning this invention is the following composition.

[0005](1) It has the cycloparaffin structure of a compound which generates acid by the exposure of (a) active light or radiation and the (b) monocycle, or many rings, A positive type photosensitive composition for thermal flow pattern formation methods containing resin in which it decomposes by operation of acid and solubility in inside of an alkali developing solution increases.

[0006](2) A positive type photosensitive composition given in (1) furthermore characterized by including the (c) basic compound and the (d) organic solvent.

[0007](3) A positive type photosensitive composition given in either of (1) – (2) furthermore characterized by containing the (e) silicon system or a fluorochemical surfactant.

[0008](4) A positive type photosensitive composition given in either of (1) – (3) containing a low molecular weight compound to which Tg (glass transition point) of a resist film which carries out (f) formation is furthermore changed.

[0009](5) (1) by applying a positive type photosensitive composition given in either of – (4) on a substrate, heating at a desired temperature, forming, exposing and carrying out afterbaking processing and developing a resist film, A thermal flow pattern formation method applying a temperature still higher not less than 15 ** than temperature of afterbaking processing, changing a pattern, and carrying out minuteness making of the pattern after forming a desired pattern.

[0010]As a positive type photoresist composition conventionally fitted to exposure of 250 nm or less, chemical amplification type photoresist, such as a U.S. Pat. No. 4,491,628 specification and the European patent No. 29,193 specification, is indicated. A chemical amplification type positive-resist constituent is a pattern formation material which makes an exposure part generate acid by the exposure of radiation, such as far ultraviolet light, changes solubility over a developing solution of an irradiation part of active radiation, and a non-irradiation part, and makes a pattern form on a substrate by the reaction which makes this acid a catalyst.

[0011]However, publicly known chemical amplification type resist is [only being indicated as a common pattern formation material, and], and, as for applicability [thermal flow], neither an indication nor suggestion is carried out at all. The thermal flow fitness of chemical amplification type resist will not become clear without this invention person etc.

[0012]

[Embodiment of the Invention]The positive type photosensitive composition containing the above-mentioned (a) ingredient and the (b) ingredient, On a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device, a spinner, It exposes through a predetermined mask after spreading with suitable coating methods, such as a coating machine,

After obtaining a good resist pattern by developing negatives by performing afterbaking, a pattern can be formed by carrying out the flow of the pattern thermally, applying a temperature still higher not less than 15 ** than afterbaking temperature. Hereafter, the positive type photosensitive composition of this invention is explained in full detail.

[0013](a) The compound which generates acid by the exposure of active light or radiation (it is also called a photo-oxide generating agent)

In the constituent of this invention, the compound which generates acid by the exposure of active light or radiation as an ingredient (a) is contained. As such a photo-oxide generating agent, the photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, The publicly known compounds which generate acid by the exposure of the active light or the radiation currently used for an optical decolorizing agent, optical alterant, or micro resist of coloring matter, etc., and those mixtures can be used choosing them suitably.

[0014]For example, diazonium salt, ammonium salt, phosphonium salt, iodonium salt, Onium salt, such as sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, and arsonium salt, The compound which is represented by an organic halogenated compound, an organic metal/organic halogenated compound, the photo-oxide generating agent that has o-nitrobenzyl type protective group, imino sulfonate, etc. and which carries out a photolysis and generates sulfonic acid, and a disulfon compound can be mentioned.

[0015]The basis which generates acid by the exposure of such active light or radiation or the compound which introduced the compound into the main chain or side chain of polymer, For example, U.S. Pat. No. 3,849,137, Germany patent No. 3914407, The compound of a statement can be used for JP,63-26653,A, JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, JP,63-146029,A, etc.

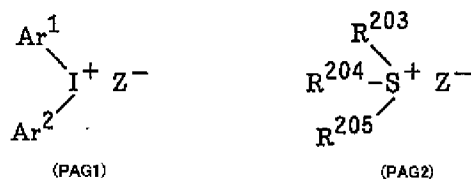
[0016]Furthermore, the compound which generates acid by the light of a statement can also be used for U.S. Pat. No. 3,779,778, European patent No. 126,712, etc.

[0017]In the compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned active light or radiation, and generates acid, especially the thing used effectively is explained below.

[0018](1) Iodonium salt expressed with the following general formula (PAG1), or sulfonium salt expressed with a general formula (PAG2).

[0019]

[Formula 1]



[0020]Formula Ar^1 and Ar^2 show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently here. As a desirable substituent, an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an alkoxy group, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, a HIRODOKISHI group, a sulfhydryl group, and a halogen atom are mentioned.

[0021] R^{203} , R^{204} , and R^{205} show respectively the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group independently. Preferably, they are an aryl group of the carbon numbers 6-14, the alkyl groups of

the carbon numbers 1–8, and those substituted derivatives. As a desirable substituent, to an aryl group, the alkoxy group of the carbon numbers 1–8, It is the alkyl group, the nitro group, the carboxyl group, HIRODOKISHI group, and halogen atom of the carbon numbers 1–8, and they are an alkoxy group of the carbon numbers 1–8, a carboxyl group, and an ARUKOSHIKI carbonyl group to an alkyl group.

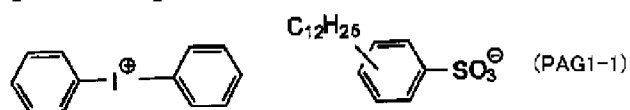
[0022] Z^- is shown and an opposite anion For example, BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , Perfluoro alkane-sulfonic-acid anions, such as SiF_6^{2-} , ClO_4^- , and $CF_3SO_3^-$, Although condensation polynuclear aromatic-sulfonic-acid anions, such as a pentafluoro benzenesulfonic acid anion and a naphthalene-1-sulfonate anion, an anthraquinone sulfonate anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0023] Two and Ar^1 of R^{203} , R^{204} , and the R^{205} , and Ar^2 may be combined via each single bond or substituent.

[0024] Although a compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

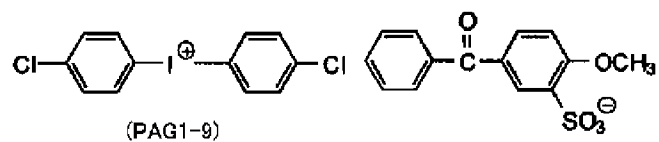
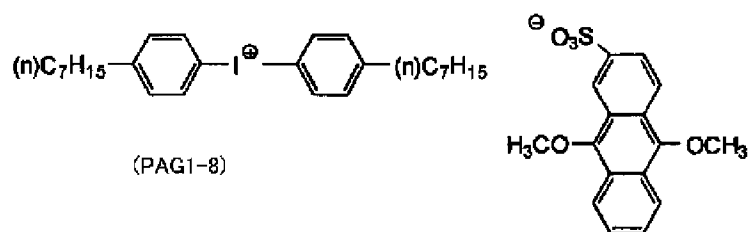
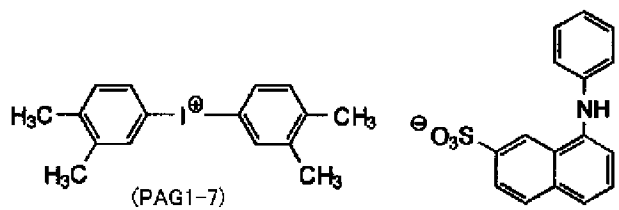
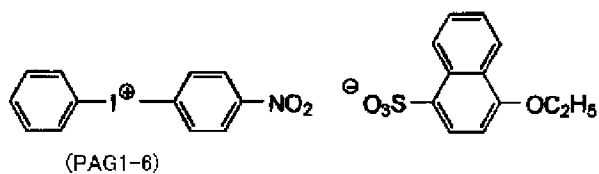
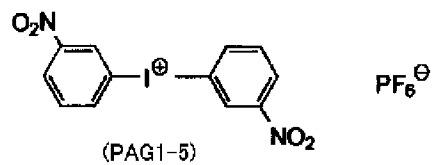
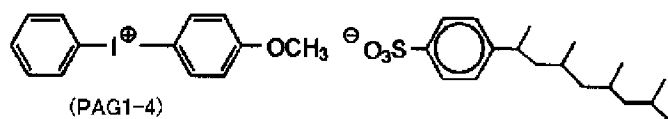
[0025]

[Formula 2]



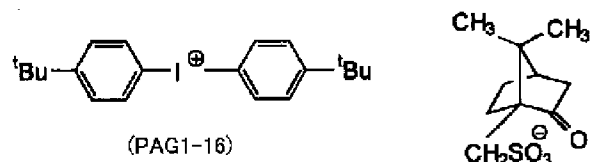
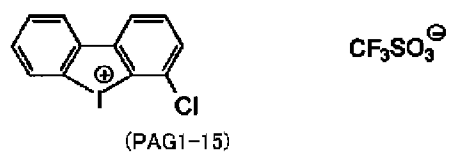
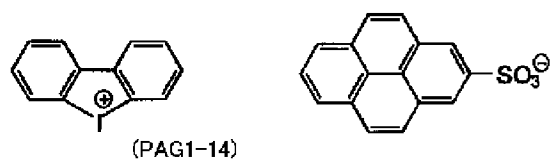
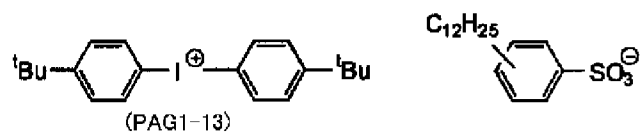
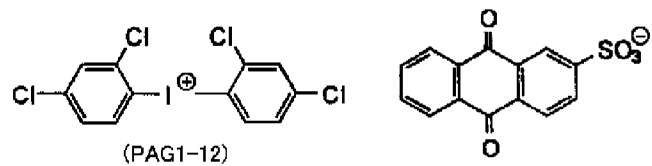
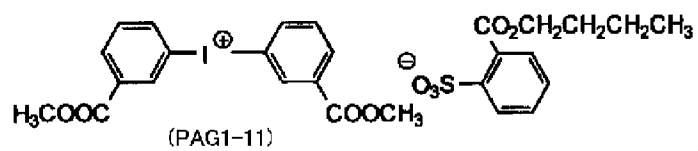
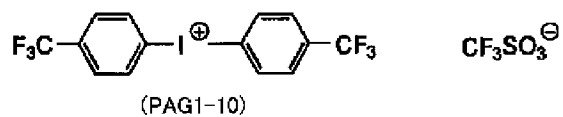
[0026]

[Formula 3]



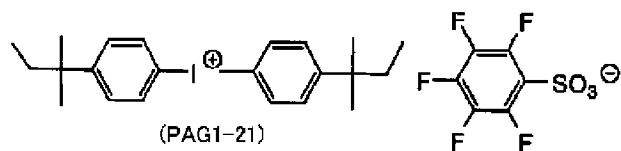
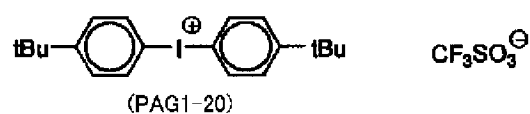
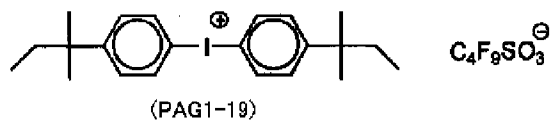
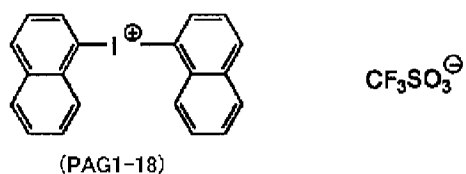
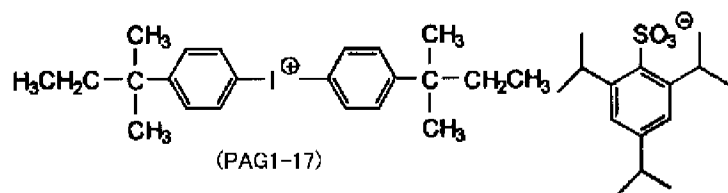
[0027]

[Formula 4]



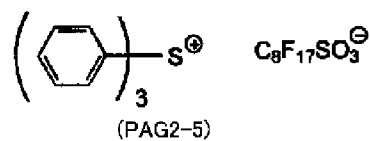
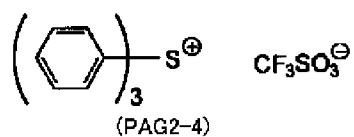
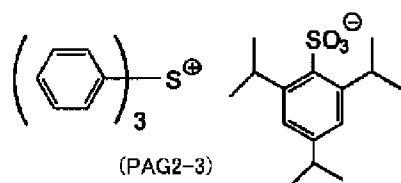
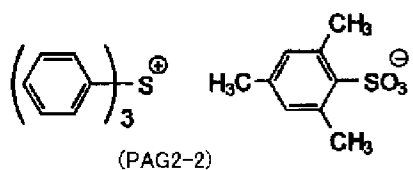
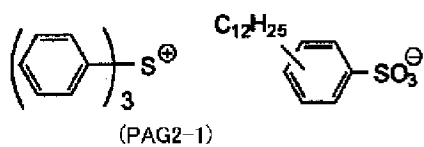
[0028]

[Formula 5]



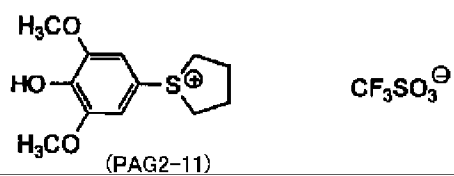
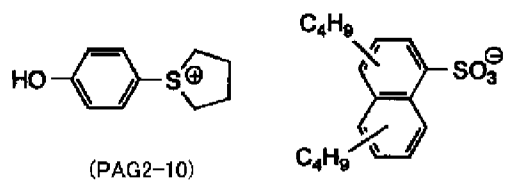
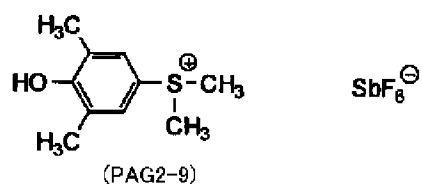
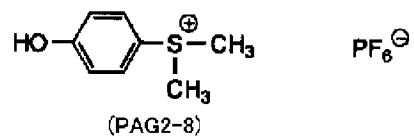
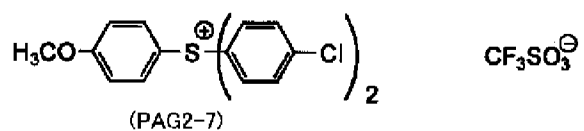
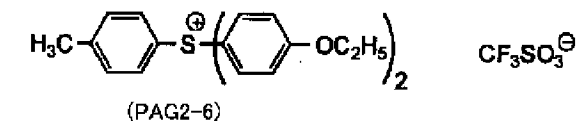
[0029]

[Formula 6]



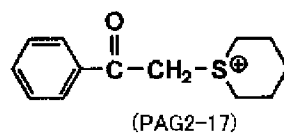
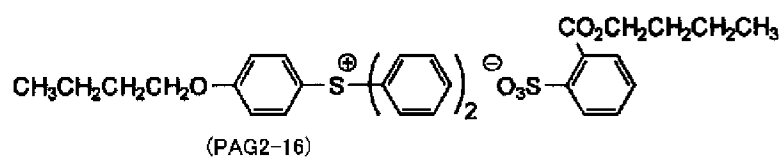
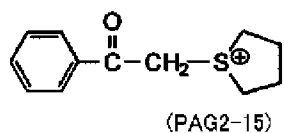
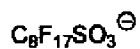
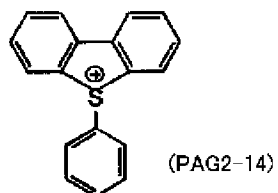
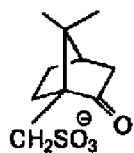
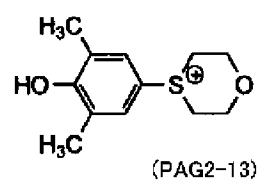
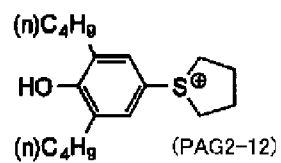
[0030]

[Formula 7]



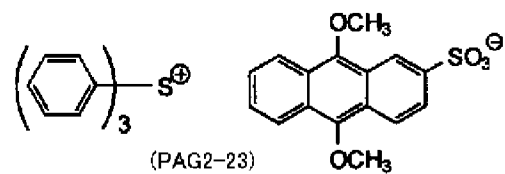
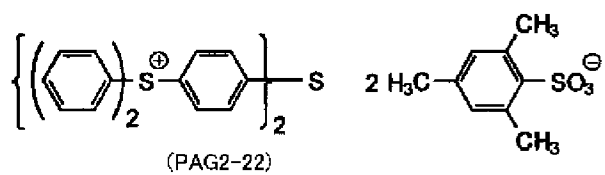
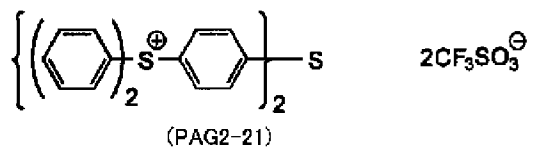
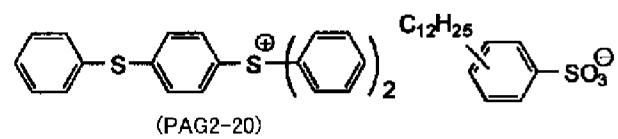
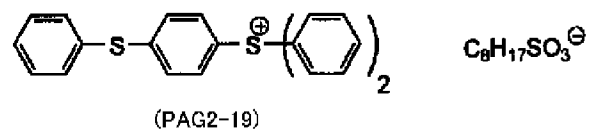
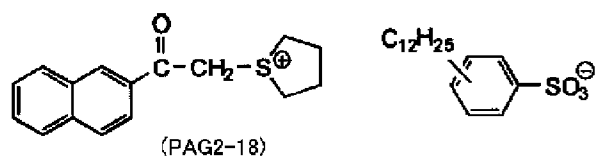
[0031]

[Formula 8]



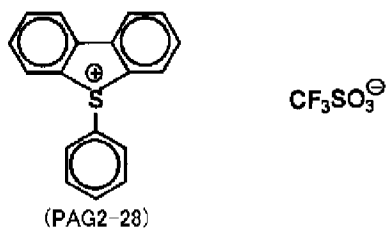
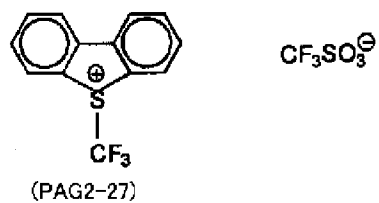
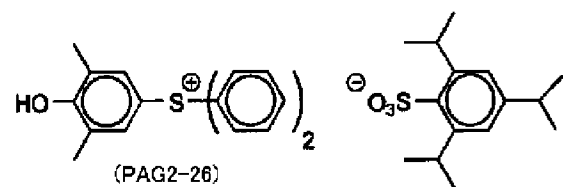
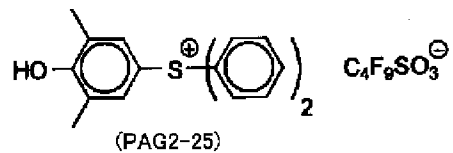
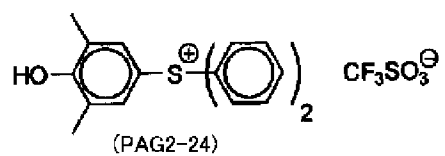
[0032]

[Formula 9]



[0033]

[Formula 10]

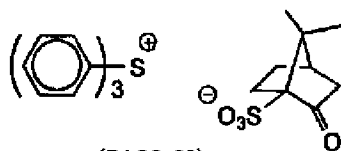


[0034]

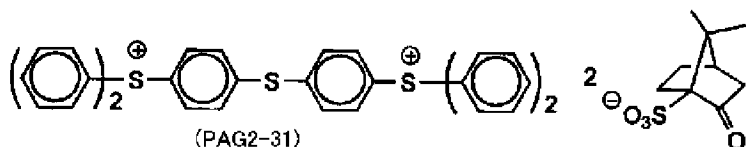
[Formula 11]



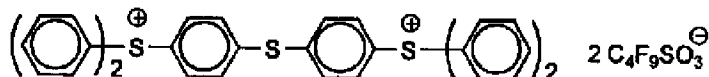
(PAG2-29)



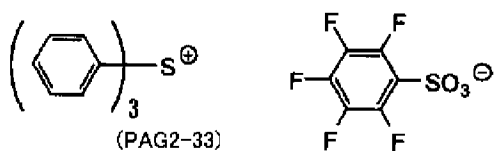
(PAG2-30)



(PAG2-31)



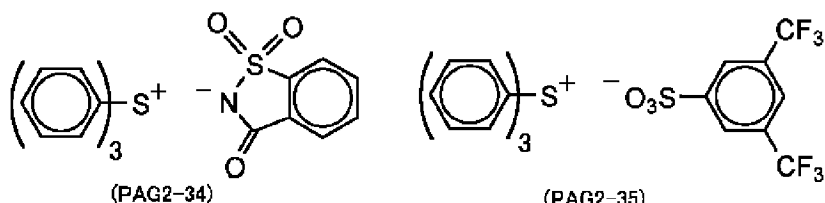
(PAG2-32)



(PAG2-33)

[0035]

[Formula 12]



(PAG2-34)

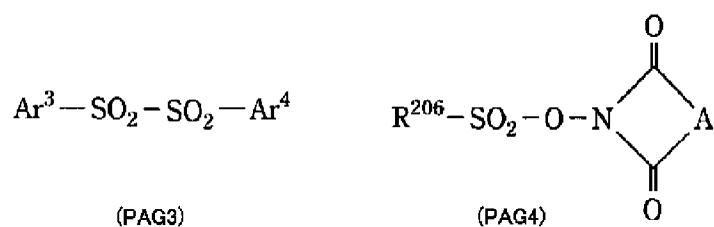
(PAG2-35)

[0036] A general formula (PAG1) and the above-mentioned onium salt shown by (PAG2) are publicly known, for example, can be compounded by the method of a statement to U.S. Pat. No. 2,807,648 and said 4,247,473 No., JP,53-101,331,A, etc.

[0037] (2) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG4) expressed with a following general formula (PAG3).

[0038]

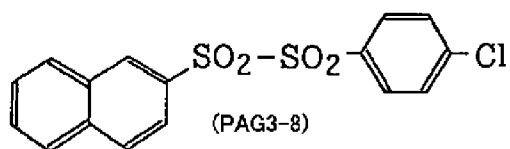
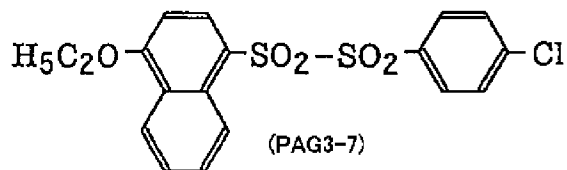
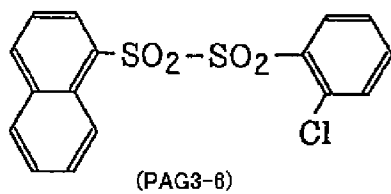
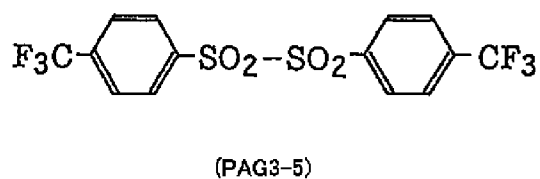
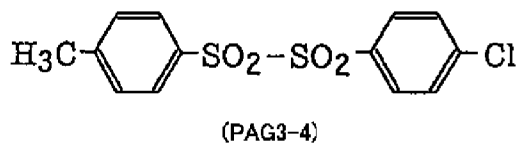
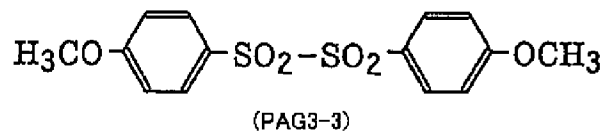
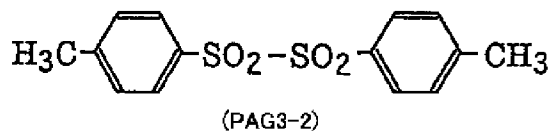
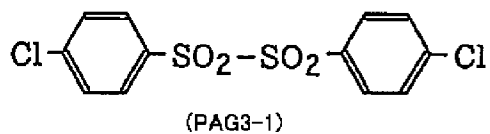
[Formula 13]



[0039] Ar³ and Ar⁴ show respectively the aryl group which is not replaced [substitution or] independently among a formula. R²⁰⁶ shows the alkyl group which is not replaced [substitution or] and an aryl group. A shows the alkylene group which is not replaced [substitution or], an alkenylene group, and an allylene group. Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

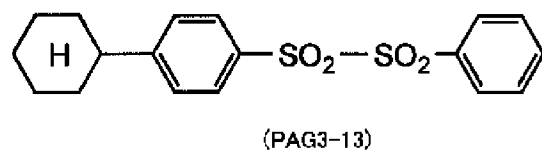
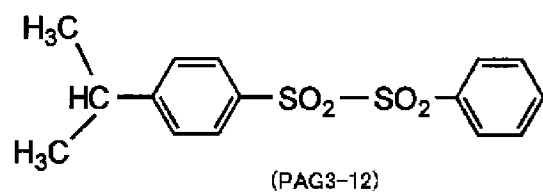
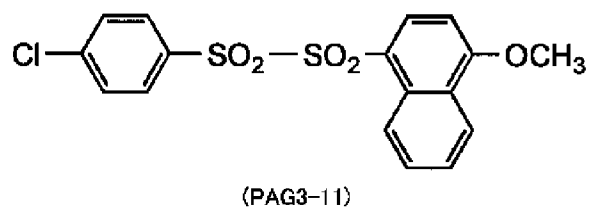
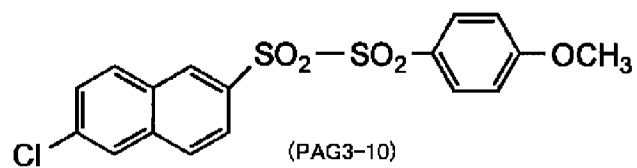
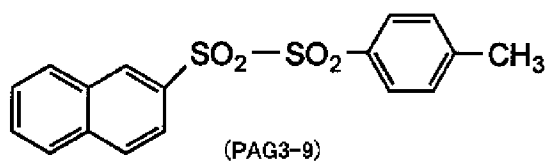
[0040]

[Formula 14]



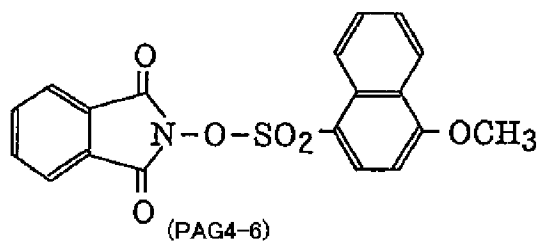
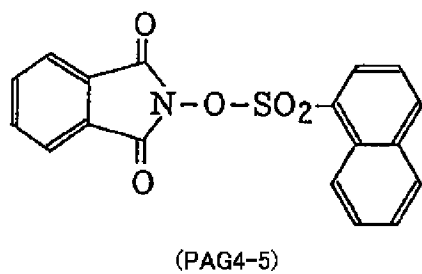
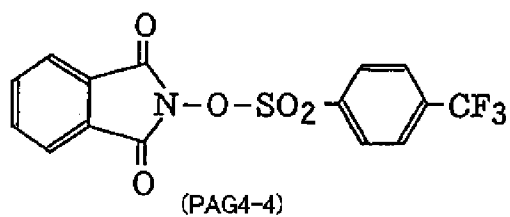
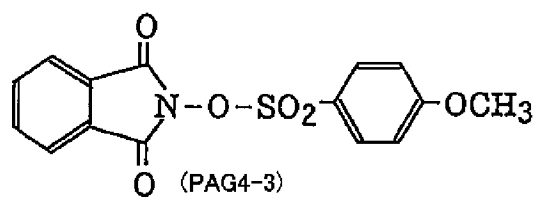
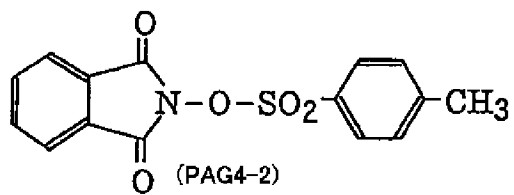
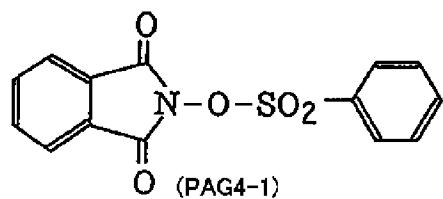
[0041]

[Formula 15]



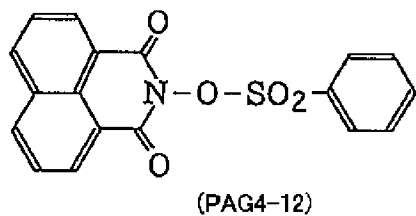
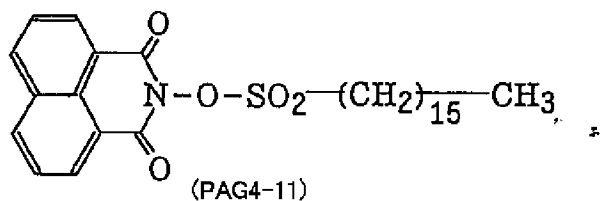
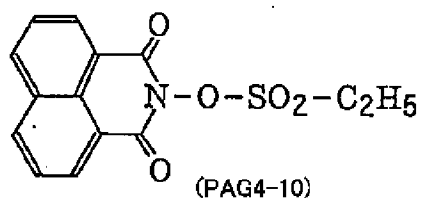
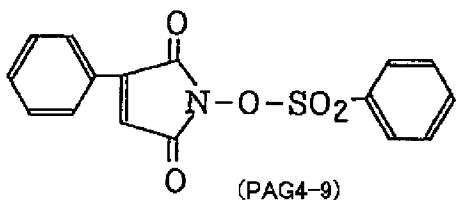
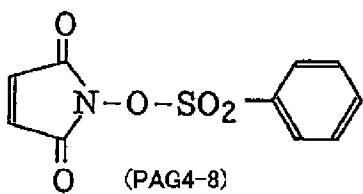
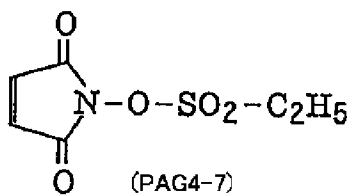
[0042]

[Formula 16]



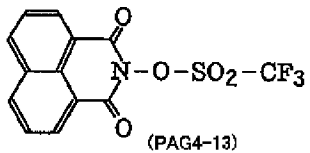
[0043]

[Formula 17]



[0044]

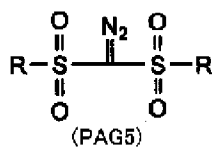
[Formula 18]



[0045](3) The diazodisulfon derivative expressed with a following general formula (PAG5).

[0046]

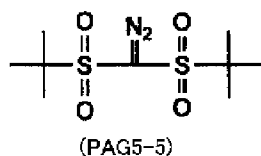
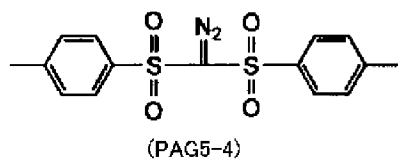
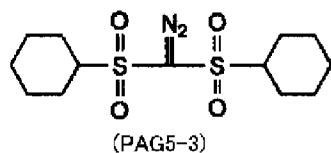
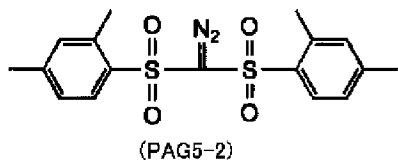
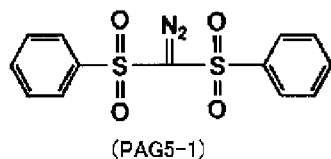
[Formula 19]



[0047]R expresses here straight chain shape, branched state, an annular alkyl group, or the aryl group that may be replaced. Although the compound shown below as an example is mentioned, it is not limited to these.

[0048]

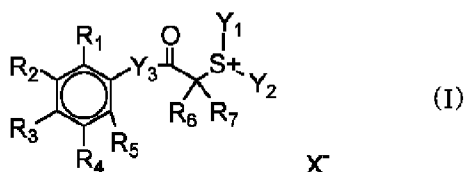
[Formula 20]



[0049]The compound expressed with following general formula (I) other than the above-mentioned compound is also effectively used as a photo-oxide generating agent of the ingredient (a) of this invention.

[0050]

[Formula 21]



Among formula (I), a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, a halogen atom, an alkyloxy carbonyl group, or an aryl group may be expressed, at least two or more of $R_1 - R_5$ may join together, and $R_1 - R_5$ may form a ring structure. R_6 and R_7 express a hydrogen atom, an alkyl group, a cyano group, or an aryl group. An aromatic group containing an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group, or a hetero atom may be expressed, Y_1 and Y_2 may join together, and Y_1 and Y_2 may form a ring. Y_3 expresses a single bond or a divalent connecting group. X^- expresses a non-nucleophilicity anion. However, at least one of at least one and Y_1 of R_1 to R_5 , or the Y_2 joins together, a ring is formed, or at least one of at least one and R_6 of R_1 to R_5 , or the R_7 joins together, and a ring is formed. In a position of either either of the R_7 or Y_1 from R_1 , or Y_2 , it may join together via a connecting group and may have two or more structures of formula (I).

[0051]An alkyl group of $R_1 - R_7$, It is an alkyl group which is not replaced [substitution or], and is an alkyl group of the carbon numbers 1–5 preferably, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. can be mentioned as an unreplaced alkyl group, for example. An alkoxy group in an alkoxy group and an alkyloxy carbonyl group of $R_1 - R_5$, It is an alkoxy group which is not replaced [substitution or], and it is an alkoxy group of the carbon numbers 1–5 preferably, and a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned as an unreplaced alkoxy group, for example. An aryl group of $R_1 - R_7$, Y_1 , and Y_2 is an aryl group which is not replaced [substitution or], is an aryl group of the carbon numbers 6–14 preferably, and can mention a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. as an unreplaced aryl group, for example. As a halogen atom of $R_1 - R_5$, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example.

[0052]An alkyl group of Y_1 and Y_2 is an alkyl group which is not replaced [substitution or], and is an alkyl group of the carbon numbers 1–30 preferably. As an unreplaced alkyl group, for example A methyl group, an ethyl group, a propyl group, Annular alkyl groups, such as straight chain shape, such as n-butyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group, or a branched state alkyl group and a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, a norbornyl group, and a tattered nil group, can be mentioned.

[0053]An aralkyl group of Y_1 and Y_2 is an aralkyl group which is not replaced [substitution or], is an aralkyl group of the carbon numbers 7–12 preferably, and can mention benzyl, a phenethyl group, a cumyl group, etc. as an unreplaced aralkyl group, for example.

[0054]An aromatic group containing a hetero atom expresses a basis which has a hetero atom, for example, a nitrogen atom, an oxygen atom, a sulfur atom, etc. with aromatic groups, such as an aryl group of the carbon numbers 6–14, for example. As an aromatic group containing a hetero atom of Y_1 and Y_2 , it is an aromatic group containing a hetero atom which is not replaced [substitution or], and heterocyclic aromatic hydrocarbon groups, such as a franc, a thiophene, pyrrole, pyridine, and Indore, are mentioned as an unreplaced thing, for example.

[0055]It may join together and Y_1 and Y_2 may form a ring with S^+ in formula (I). in this case — as the basis which Y_1 and Y_2 combine and form — an alkylene group of the carbon numbers 4–10 — desirable — a butylene group, a pentylene group, and a hexylene group — a butylene group and a pentylene group can be mentioned especially preferably. It may combine with Y_1 and Y_2 and a hetero atom may be included in a ring formed with S^+ in formula (I).

[0056] Each of the above-mentioned alkyl group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, an aryl group, and an aralkyl group may be replaced by nitro group, halogen atom, carboxyl group, hydroxyl group, amino group, cyano group, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–5), etc., for example. About an aryl group and an aralkyl group, it may be replaced by an alkyl group (preferably carbon numbers 1–5). As a substituent of an alkyl group, a halogen atom is preferred.

[0057] Y_3 expresses a single bond or a divalent connecting group, and as a divalent connecting group, An alkylene group which may be replaced, an alkenylene group, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CONR-$ (R is hydrogen, an alkyl group, and an acyl group.), and a connecting group that may also contain two or more among these are preferred.

[0058] As a non-nucleophilicity anion of X^- , a sulfonate anion, a carboxylic acid anion, etc. can be mentioned, for example. Capability to cause a nucleophilic reaction is a remarkable low anion, and a non-nucleophilicity anion is an anion which can control decomposition with the passage of time by an intramolecular nucleophilic reaction. Thereby, the temporal stability of resist improves. As a sulfonate anion, an alkyl-sulfonic-acid anion, an aryl sulfone acid anion, a camphor sulfonate anion, etc. are mentioned, for example. As a carboxylic acid anion, an alkyl carboxylic acid anion, an aryl carboxylic acid anion, an aralkyl carboxylic acid anion, etc. are mentioned, for example.

[0059] As an alkyl group in an alkyl-sulfonic-acid anion, Preferably An alkyl group of the carbon numbers 1–30, for example, a methyl group, an ethyl group, A propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, A pentyl group, a neopentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, A nonyl group, a decyl group, an undecyl group, dodecyl, a tridecyl group, a tetradecyl group, A pentadecyl group, a hexadecyl group, a heptadecyl group, an octadecyl group, a nonadecyl group, an eicosyl group, a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, a norbornyl group, a tattered nil group, etc. can be mentioned. As an aryl group in an aryl sulfone acid anion, an aryl group of the carbon numbers 6–14, for example, a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, etc. can be mentioned preferably.

[0060] An alkyl group and an aryl group in the above-mentioned alkyl-sulfonic-acid anion and an aryl sulfone acid anion may have a substituent. As a substituent, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, etc. can be mentioned, for example.

[0061] As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, for example. As an alkyl group, preferably, for example An alkyl group of the carbon numbers 1–15, For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, An isobutyl group, a sec-butyl group, a pentyl group, a neopentyl group, a hexyl group, A heptyl group, an octyl group, a nonyl group, a decyl group, an undecyl group, dodecyl, a tridecyl group, a tetradecyl group, a pentadecyl group, a hexadecyl group, a heptadecyl group, an octadecyl group, a nonadecyl group, an eicosyl group, etc. can be mentioned. As an alkoxy group, an alkoxy group of the carbon numbers 1–5, for example, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned preferably, for example. As an alkylthio group, preferably, for example An alkylthio group of the carbon numbers 1–15, For example, a methylthio group, an ethyl thio group, a propyl thio group, an isopropyl thio group, n-butyl thio group, an isobutyl thio group, a sec-butyl thio group, a pentyl thio group, A neopentyl thio group, a hexyl thio group, a heptyl thio group, an octylthio group, A nonyl thio group, a decyl thio group, an undecyl thio group,

a dodecyl thio group, a tridecyl thio group, a tetradecylthio group, a pentadecyl thio group, a hexadecyl thio group, a heptadecyl thio group, an octadecyl thio group, a nonadecyl thio group, an eicosyl thio group, etc. can be mentioned. An alkyl group, an alkoxy group, and an alkylthio group may be further replaced by halogen atom (preferably fluorine atom).

[0062]The thing same as an alkyl group in an alkyl carboxylic acid anion as an alkyl group in an alkyl-sulfonic-acid anion can be mentioned. The thing same as an aryl group in an aryl carboxylic acid anion as an aryl group in an aryl sulfone acid anion can be mentioned. As an aralkyl group in an aralkyl carboxylic acid anion, an aralkyl group of the carbon numbers 6–12, for example, benzyl, a phenethyl group, a naphthyl methyl group, a naphthyl ethyl group, a naphthyl methyl group, etc. can be mentioned preferably.

[0063]An alkyl group in the above-mentioned alkyl carboxylic acid anion, an aryl carboxylic acid anion, and an aralkyl carboxylic acid anion, An aryl group and an aralkyl group may have a substituent, and can mention same halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, etc. also in an aryl sulfone acid anion as a substituent, for example.

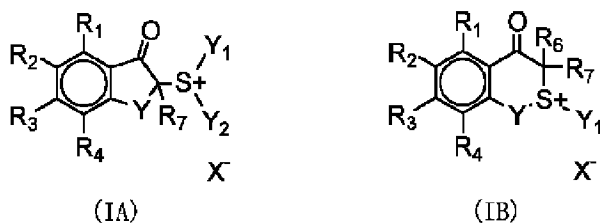
[0064]As other non-nucleophilicity anions, fluorination phosphorus, fluorination boron, fluorination antimony, etc. can be mentioned, for example.

[0065]or [that at least one of at least one and Y_1 of R_1 to R_5 , or the Y_2 joins together, and a ring is formed in formula (I) of this invention] — or, At least one of at least one and R_6 of R_1 to R_5 , or the R_7 joins together, and a ring is formed. By forming a ring, a spacial configuration is fixed and photolysis ability of a compound shown in formula (I) improves. In a position of either either of the R_7 or Y_1 from R_1 , or Y_2 , it may join together via a connecting group and may have two or more structures of formula (I).

[0066]As for a compound of formula (I), it is still more preferred that they are a following general formula (IA) or (IB).

[0067]

[Formula 22]



[0068] $R_1 - R_4$, R_7 , Y_1 , Y_2 , and X^- are the same as that of the thing in the above-mentioned formula (I) among a formula (IA), and Y expresses a single bond or a divalent connecting group. $R_1 - R_4$, R_6 , R_7 , Y_1 , and X^- are the same as that of the thing in the above-mentioned formula (I) among a formula (IB), and Y expresses a single bond or a divalent connecting group.

[0069] Y expresses a single bond or a divalent connecting group, and the alkylene group which may be replaced, an alkenylene group, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CONR-$ (R is hydrogen, an alkyl group, and an acyl group.), and the connecting group that may also contain two or more among these are preferred as a divalent connecting group. The alkylene group which contains an alkylene group or an oxygen atom as Y among a formula (IA), The alkylene group containing a sulfur atom is preferred, and specifically A methylene group, ethylene, A propylene group, $-CH_2-O-$, and $-CH_2-S-$ are preferred and are a connecting group which forms

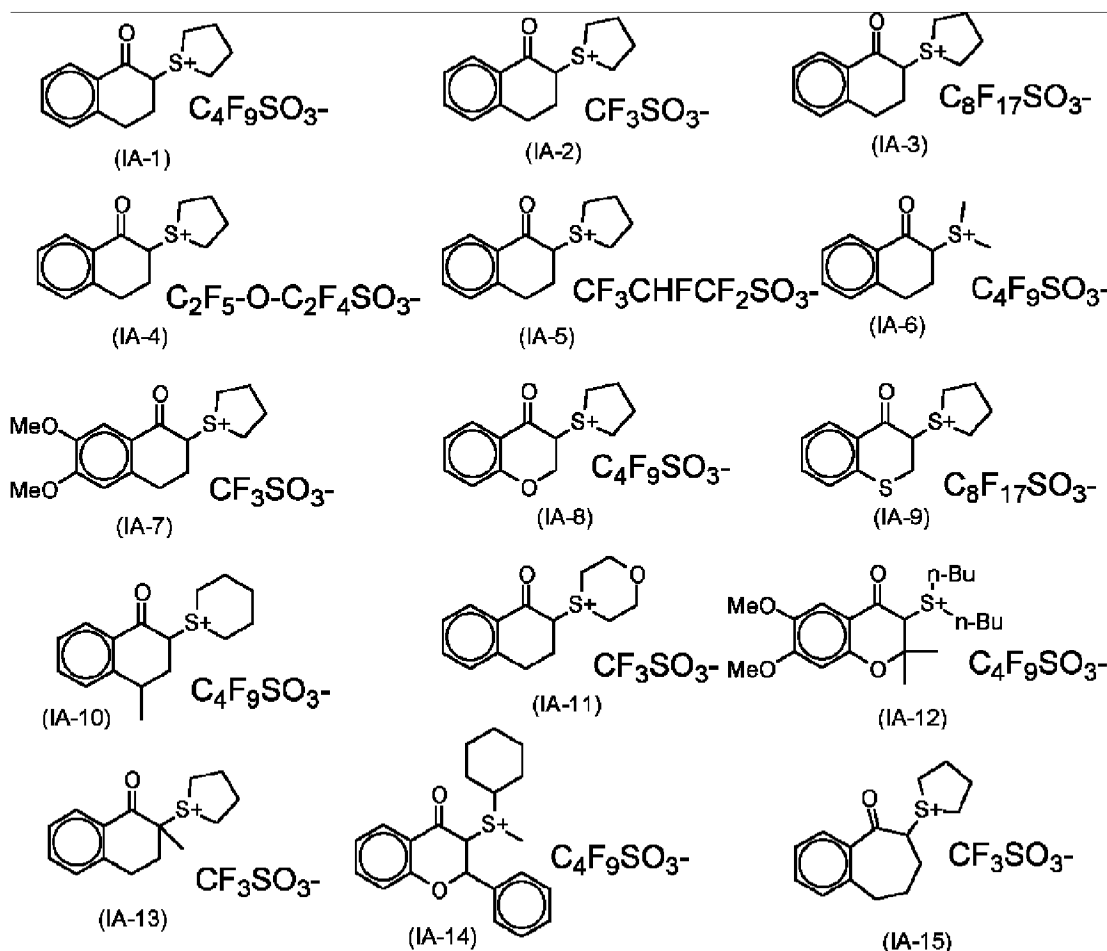
six membered-rings like [it is the most desirable and] ethylene, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, and $-\text{CH}_2-\text{S}-$. By forming six membered-rings, a carbonyl flat surface and a $\text{C}-\text{S}^+$ sigma bond become near more nearly vertically, and photolysis efficiency improves by an orbital interaction.

[0070]A compound shown in a formula (IA) can be obtained by making it react to a sulfoxide, after changing a method of making a sulfide compound react to corresponding alpha-halo cyclic ketone, or corresponding cyclic ketone into silyl enol ether. A compound shown in a formula (IB) can be obtained by making alpha- or beta-halogenation halide react to an ARURU alkyl sulfide.

[0071]Although an example of a compound expressed with the above-mentioned formula (I) below is shown, this invention is not limited to these.

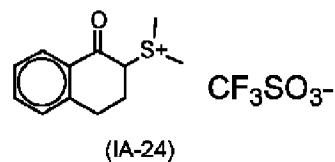
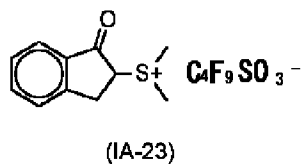
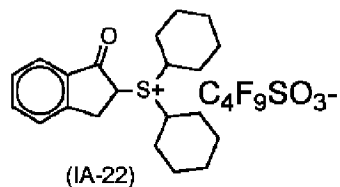
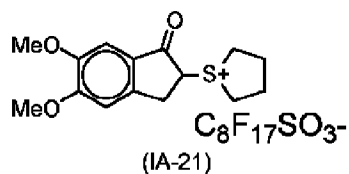
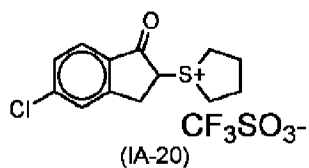
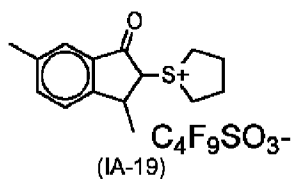
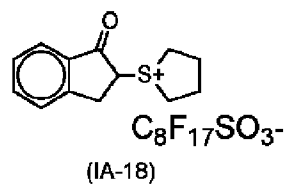
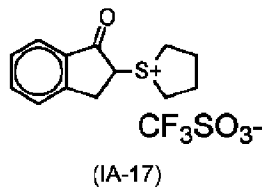
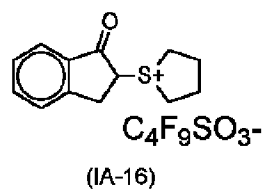
[0072]

[Formula 23]



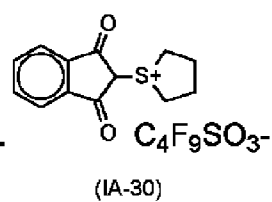
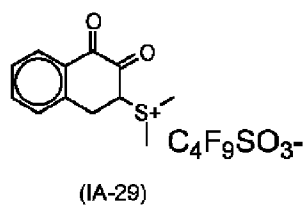
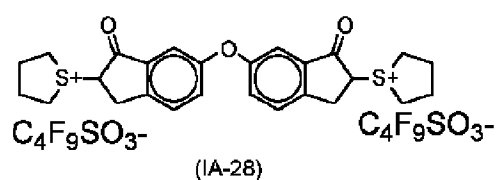
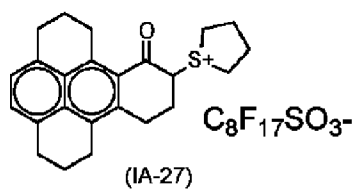
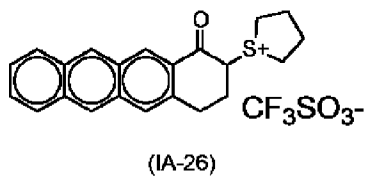
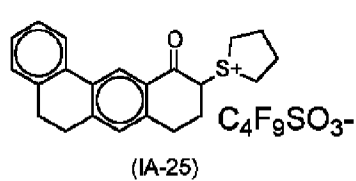
[0073]

[Formula 24]



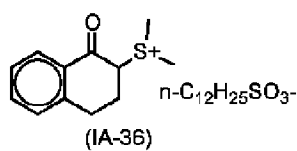
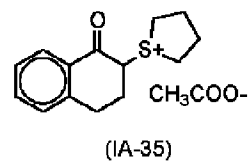
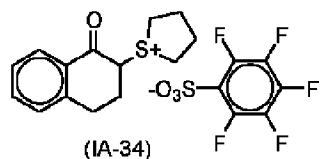
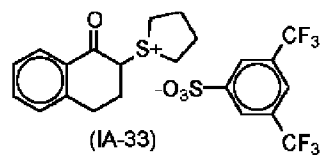
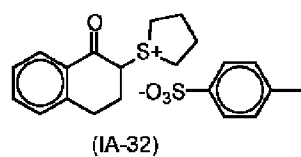
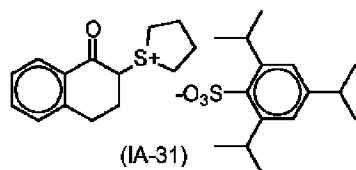
[0074]

[Formula 25]



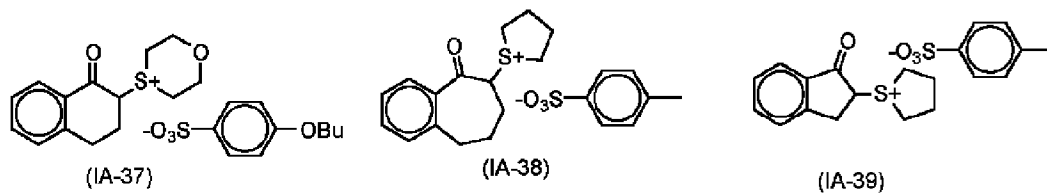
[0075]

[Formula 26]



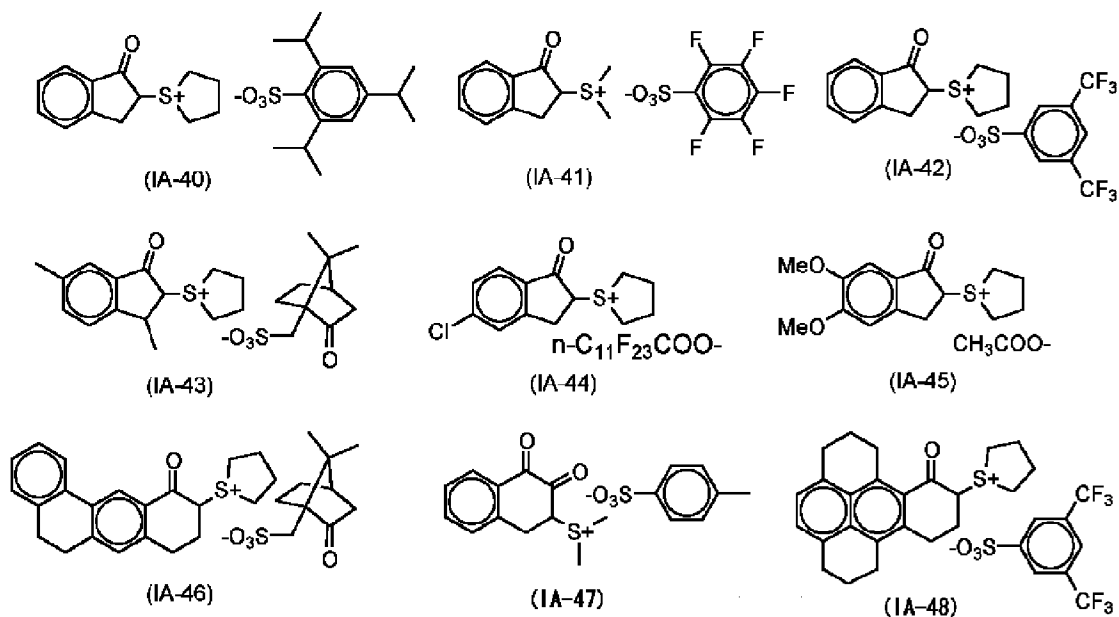
[0076]

[Formula 27]



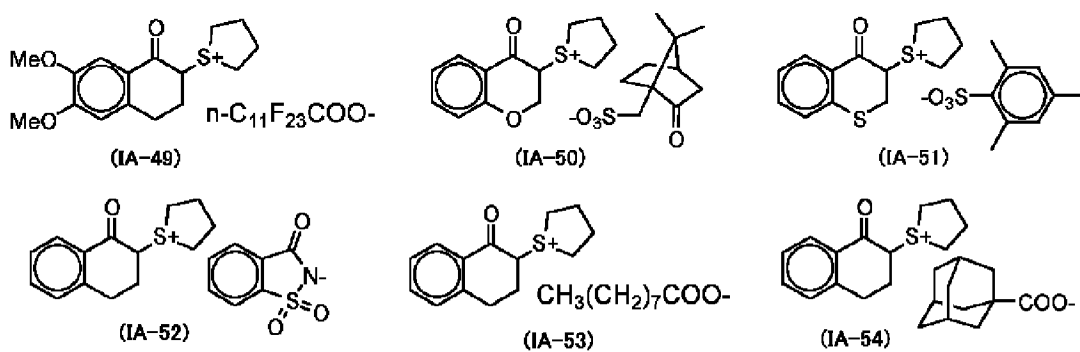
[0077]

[Formula 28]



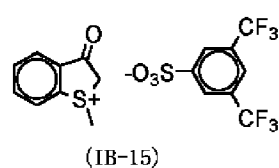
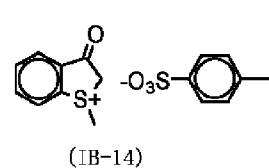
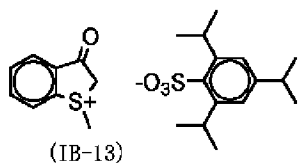
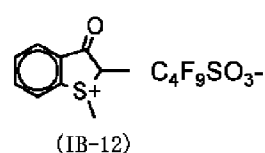
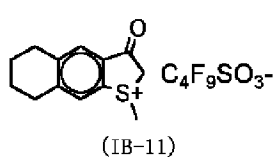
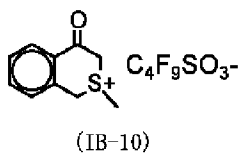
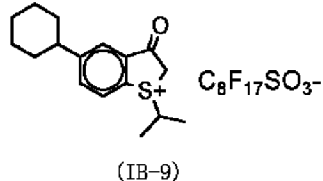
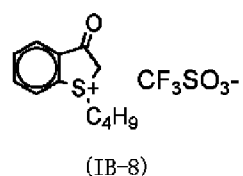
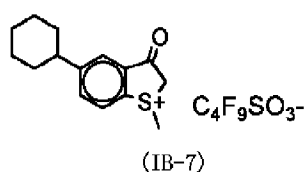
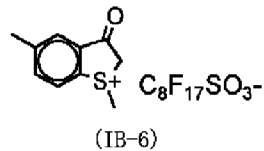
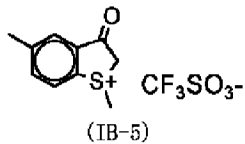
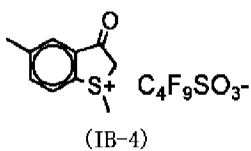
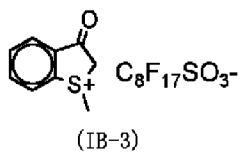
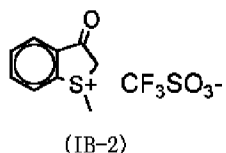
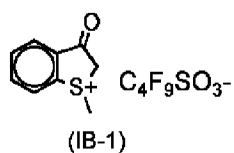
[0078]

[Formula 29]



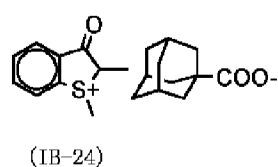
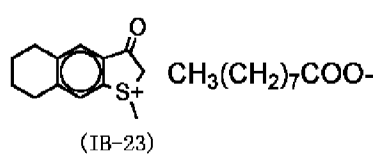
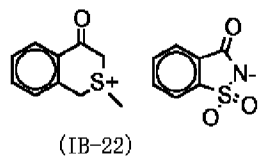
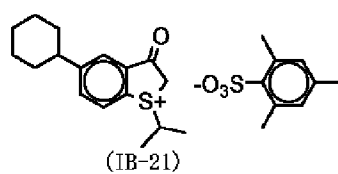
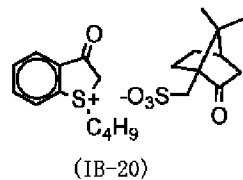
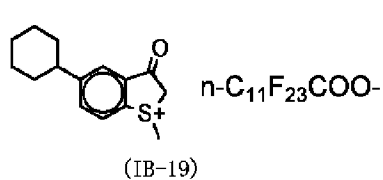
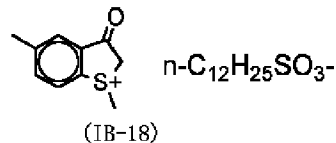
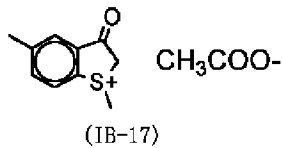
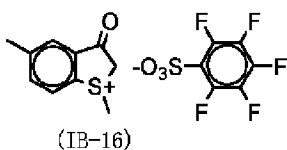
[0079]

[Formula 30]



[0080]

[Formula 31]



[0081] In an example of an acid generator expressed with the above-mentioned general formula (I), - (IA-1) (IA-30) and (IB-1) - (IB-12) are more preferred.

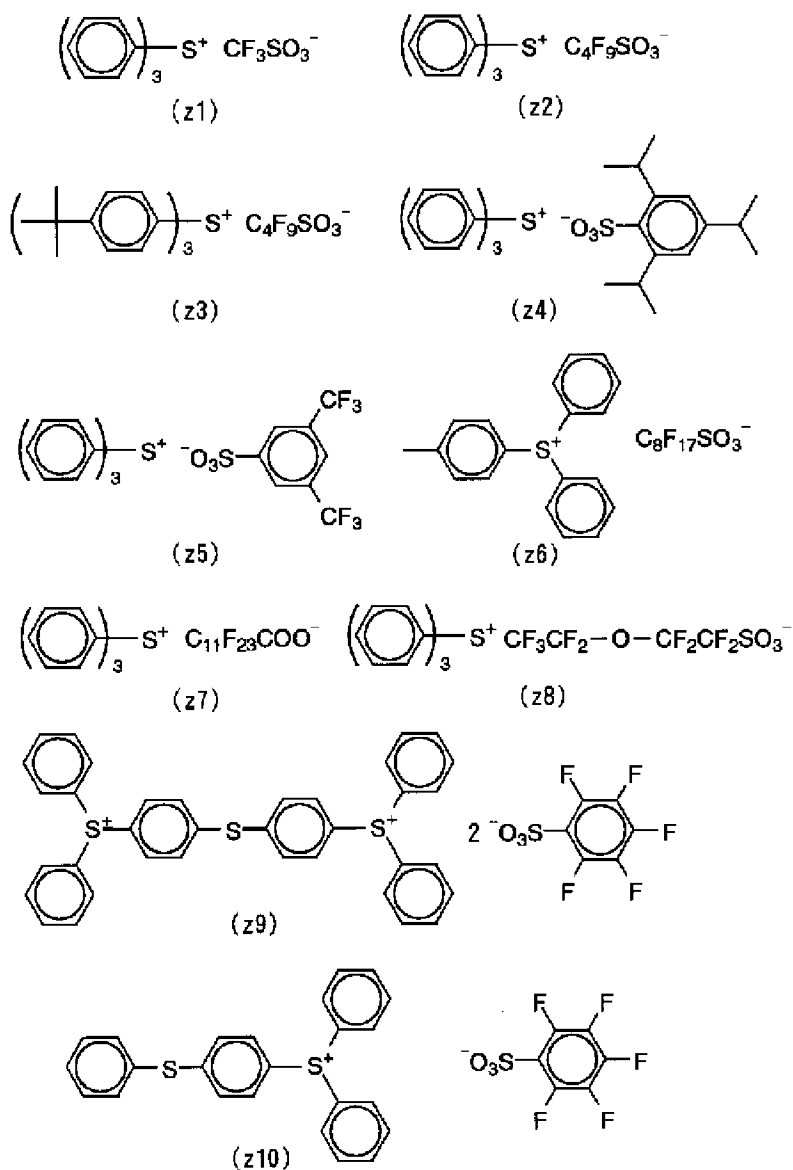
[0082] A compound of the above-mentioned formula (I) can be used combining an one-sort independent or two sorts or more.

[0083] (a) As for a content in a positive type photosensitive composition of this invention of a compound of an ingredient, 0.1 to 20 % of the weight is preferred on the basis of solid content of a constituent, and it is 1 to 7 % of the weight still more preferably 0.5 to 10% of the weight more preferably.

[0084] In a compound which generates acid by the exposure of (a) active light or radiation used for this invention, an example of a desirable thing is especially given to below.

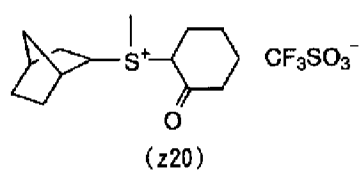
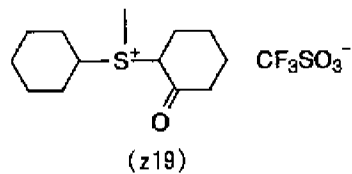
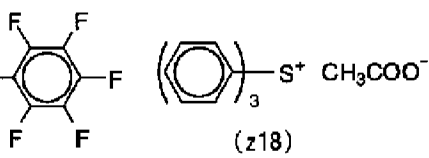
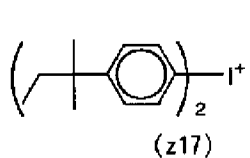
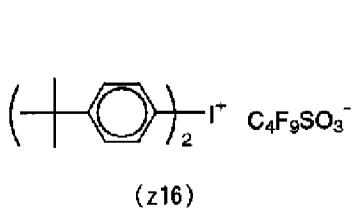
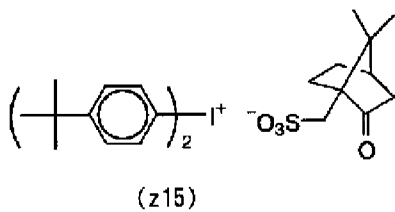
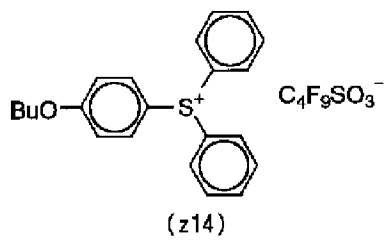
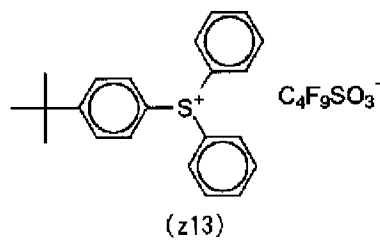
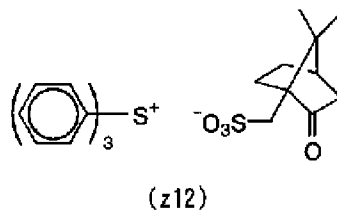
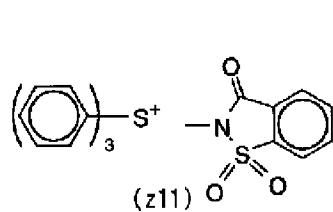
[0085]

[Formula 32]



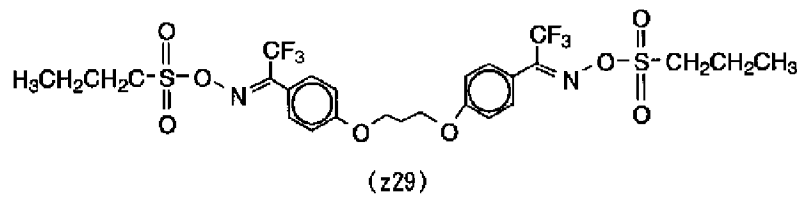
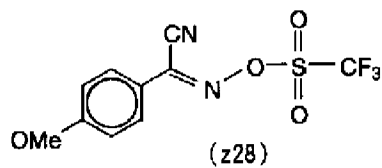
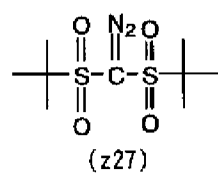
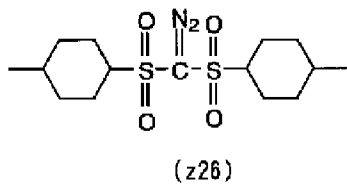
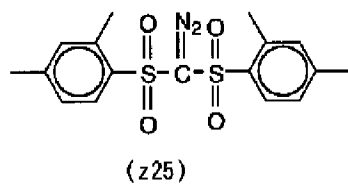
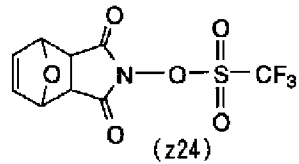
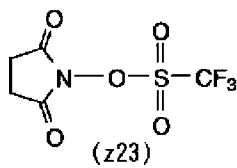
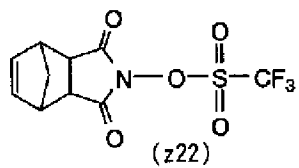
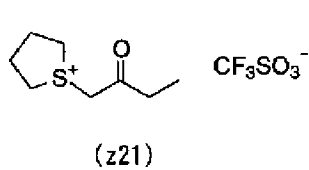
[0086]

[Formula 33]



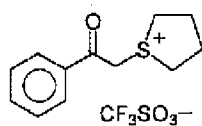
[0087]

[Formula 34]

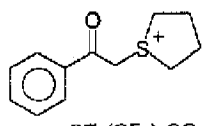


[0088]

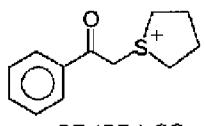
[Formula 35]



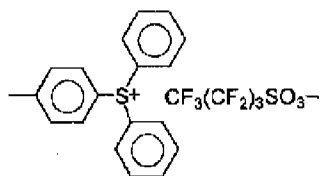
(z 30)



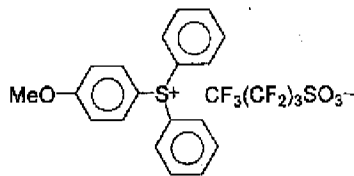
(z 31)



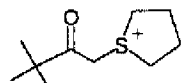
(z 32)



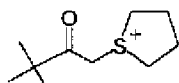
(z 33)



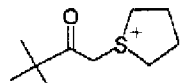
(z 34)



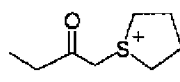
(z 35)



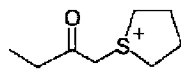
(z 36)



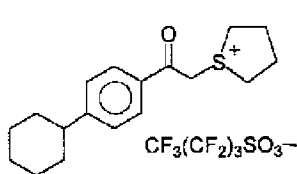
(z 37)



(z 38)



(z 39)



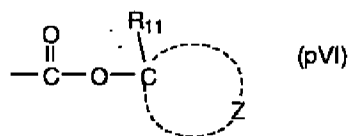
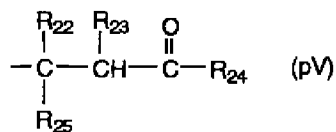
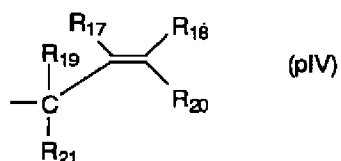
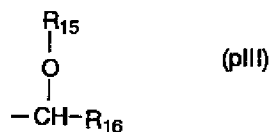
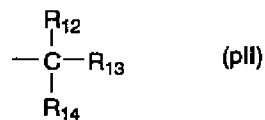
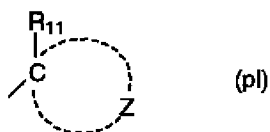
(z 40)

[0089](b) resin (it is also called acidolysis nature resin) in which has the cycloparaffin structure of a monocycle or many rings, it decomposes by operation of acid, and the solubility in the inside of an alkali developing solution increases

As (b) acidolysis nature resin of this invention, it has the cycloparaffin structure of a monocycle or many rings, As long as it is resin which solubility to an alkali developing solution increases by operation of acid, any may be sufficient, but. It is preferred that it is resin containing at least one sort chosen from a group of a repeating unit shown by a repeating unit and a general formula (II-AB) which have a substructure containing alicyclic hydrocarbon shown by general formula (pI) – a general formula (pVI).

[0090]

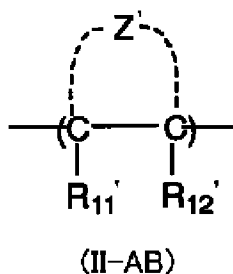
[Formula 36]



[0091](R₁₁ expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, or a sec-butyl group among a formula, and Z expresses an atom group required to form an alicyclic hydrocarbon group with a carbon atom.) Respectively R₁₂ – R₁₆ independently 1–4 carbon numbers, The alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of a straight chain or branching is expressed, however at least one [or], R₁₅, or R₁₆ expresses an alicyclic hydrocarbon group among R₁₂ – R₁₄. R₁₇ – R₂₁ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of a hydrogen atom and 1–4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of R₁₇ – R₂₁ expresses an alicyclic hydrocarbon group. Reither R₁₉ or R₂₁ expresses the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1–4 carbon numbers, or branching. R₂₂ – R₂₅ express the alkyl group or alicyclic hydrocarbon group of the straight chain of 1–4 carbon numbers, or branching independently respectively, however at least one of R₂₂ – R₂₅ expresses an alicyclic hydrocarbon group. It may combine with each other and R₂₃ and R₂₄ may form the ring.

[0092]

[Formula 37]

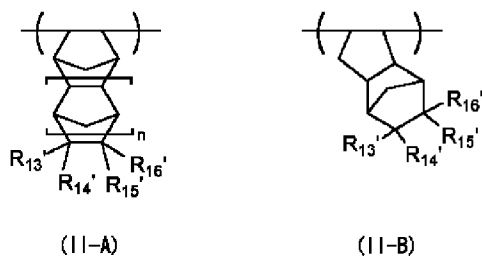


[0093]Inside of a formula (II-AB): R_{11}' expresses R_{11}' and the alkyl group which may have a hydrogen atom, a cyano group, a halogen atom, or a substituent independently respectively. Z' expresses the atom group for forming the alicyclic structure which may have a substituent including two united carbon atoms (C-C).

[0094]As for the above-mentioned general formula (II-AB), it is still more preferred that they are a following general formula (II-A) or a general formula (II-B).

[0095]

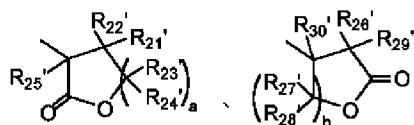
[Formula 38]



[0096]Formula (II-A) and inside (II-B): $R_{13}' - R_{16}'$, The basis, $-C(=O)-X-A'$ which are respectively decomposed independently by operation of a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, $-COOH$, $-COOR_5$, and acid - The alkyl group or cyclic hydrocarbon groups which may have R_{17}' or a substituent is expressed. Here, R_5 expresses the alkyl group and cyclic hydrocarbon groups which may have a substituent, or the following $-Y$ basis. X expresses an oxygen atom, a sulfur atom, $-NH-$, $-NHSO_2-$, or $-NHSO_2NH-$. A' expresses a single bond or a divalent connecting group. At least two of $R_{13}' - R_{16}'$ may join together, and a ring may be formed. n expresses 0 or 1. R_{17}' expresses the alkoxy group which may have $-COOH$, $-COOR_5$, $-CN$, a hydroxyl group, and a substituent, $-CO-NH-R_6$, $-CO-NH-SO_2-R_6$, or the following $-Y$ basis. R_6 expresses the alkyl group or cyclic hydrocarbon groups which may have a substituent. $-Y$ sets;

[0097]

[Formula 39]



[0098]($R_{21}' - R_{30}'$ express respectively the alkyl group which may have a hydrogen atom or a substituent independently among $-Y$ sets.) a and b express 1 or 2.

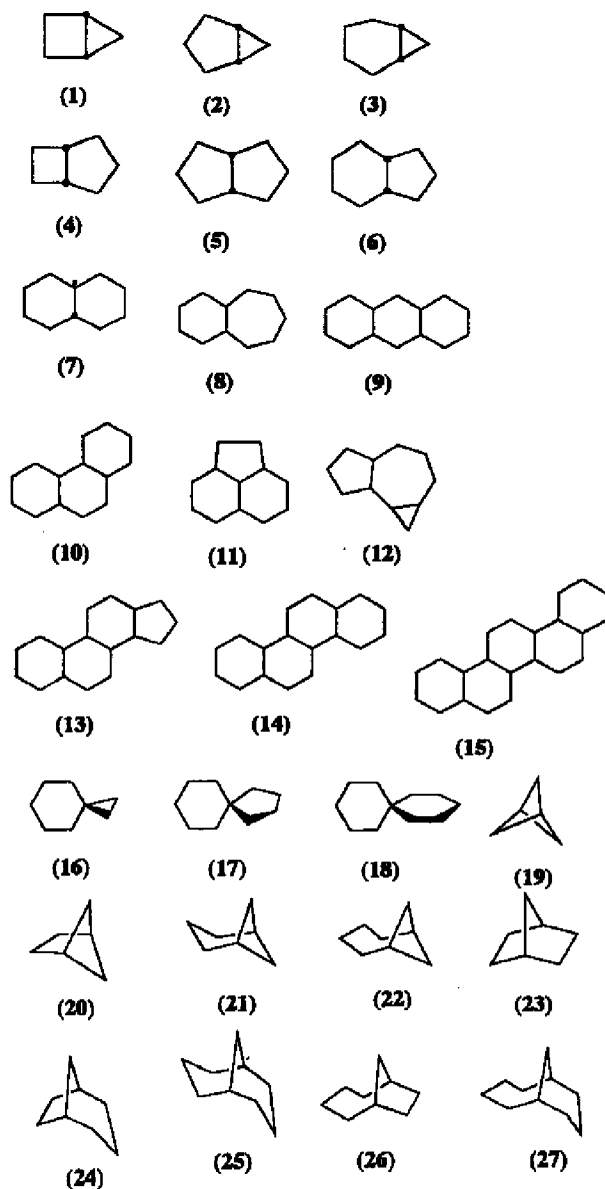
[0099]In general formula (pI) - (pVI), the straight chain which has 1-4 carbon atoms or the alkyl group of branching which may be substitution or unsubstituted any is expressed as an alkyl group in $R_{12} - R_{25}$. As the

alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, etc. are mentioned, for example. As further substituent of the above-mentioned alkyl group, the alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group, an acyloxy group, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0100]As an alicyclic hydrocarbon group which an alicyclic hydrocarbon group, or Z and a carbon atom in R_{11} – R_{25} form, monocyclic or a polycyclic type may be sufficient. Specifically, a basis which has bicyclo [with a carbon numbers of five or more monocyclo], tricyclo, tetracyclo structure, etc. can be mentioned. As for the carbon number, 6–30 pieces are preferred, and especially its 7–25 carbon numbers are preferred. These alicyclic hydrocarbon groups may have a substituent. Below, a constructional example of an alicyclic portion is shown among alicyclic hydrocarbon groups.

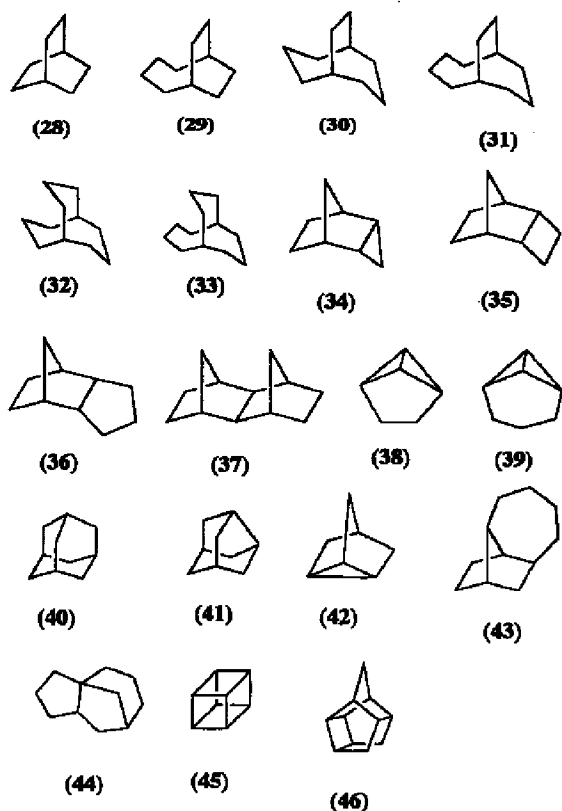
[0101]

[Formula 40]



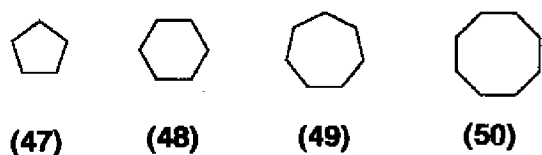
[0102]

[Formula 41]



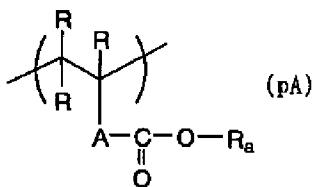
[0103]

[Formula 42]



[0104]In this invention, as what has the above-mentioned desirable alicyclic portion, An adamantyl group, a NORUADA man chill group, decalin residue, a tricyclo deca nil group, a tetracyclo dodecanyl group, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, and a cyclo dodecanyl group can be mentioned. They are an adamantyl group, decalin residue, a norbornyl group, a cedrol group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, a cyclodeca nil group, and a cyclo dodecanyl group more preferably.

[0105]As a substituent of these alicyclic hydrocarbon groups, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, express the substituent chosen from the group which consists of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As the above-mentioned alkoxy group, the thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an

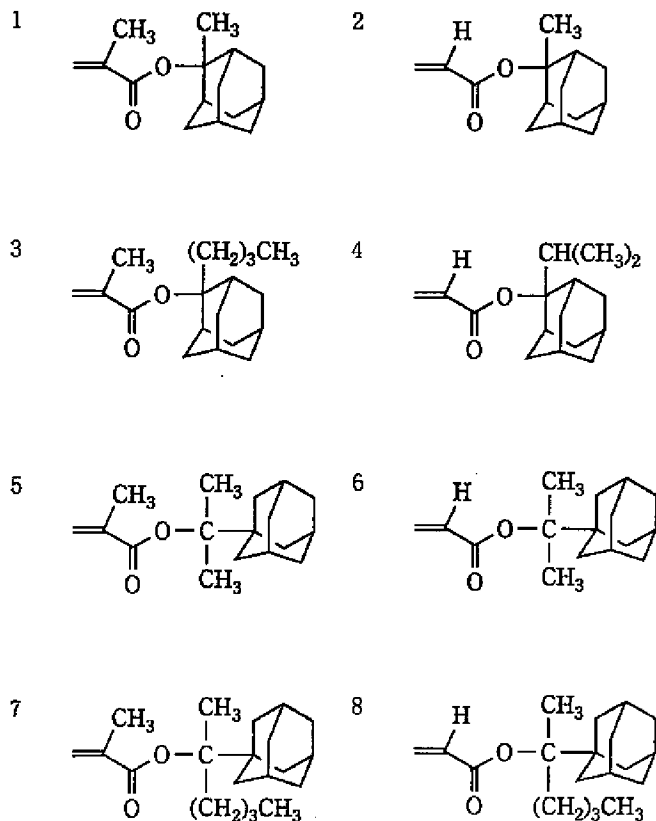


[0110] Here, R expresses the substitution which has a hydrogen atom, a halogen atom, or 1–4 carbon atoms, an unsubstituted straight chain, or the alkyl group of branching. two or more R — each — it may be the same or may differ. A expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a substitution alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide group, a urethane group, or an urea group. Ra expresses the basis of either above-mentioned formula (pI) – (pVI).

[0111] The example of the monomer which is equivalent to the repeating unit shown by a general formula (pA) hereafter is shown.

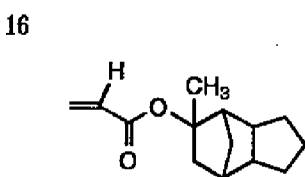
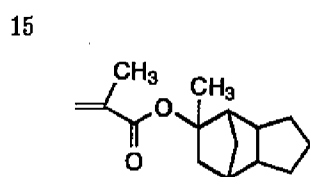
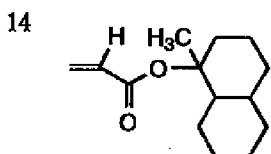
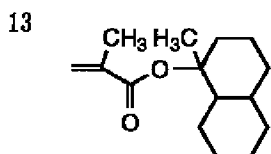
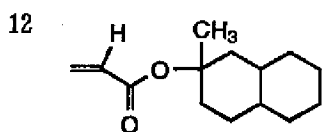
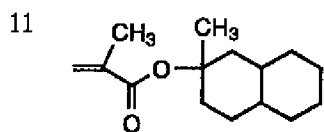
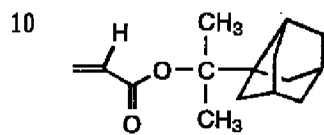
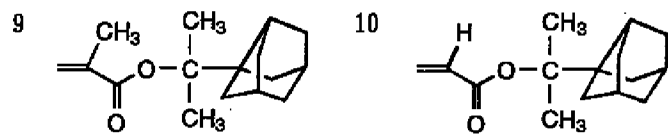
[0112]

[Formula 45]



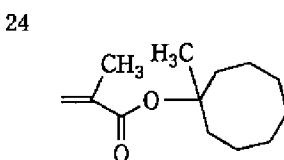
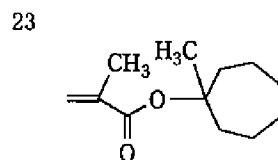
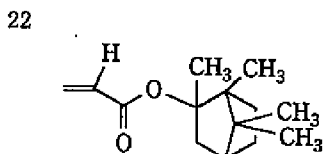
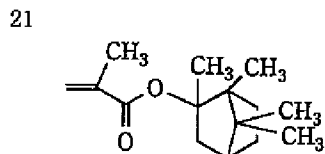
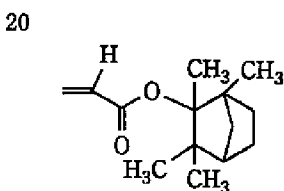
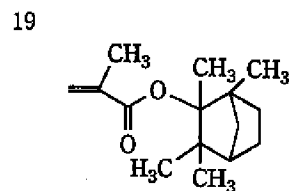
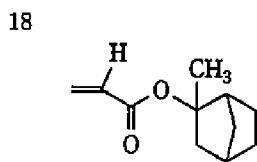
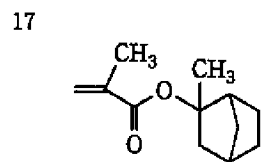
[0113]

[Formula 46]



[0114]

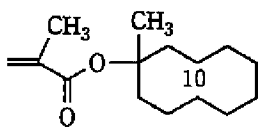
[Formula 47]



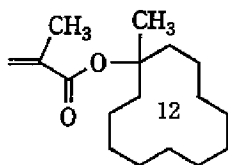
[0115]

[Formula 48]

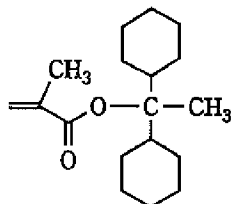
25



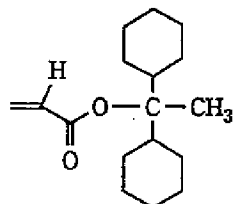
26



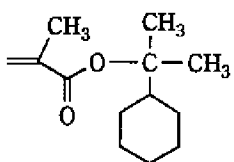
27



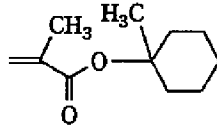
28



29



30

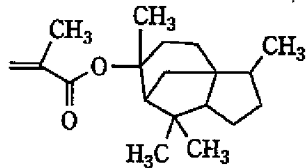


[0116]

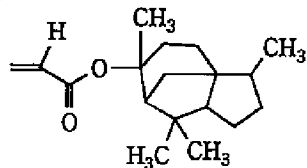
[Formula 49]

[Chemical structure]

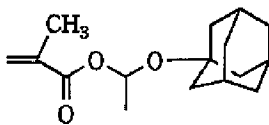
31



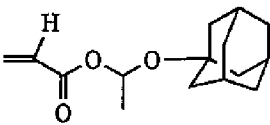
32



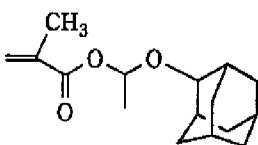
33



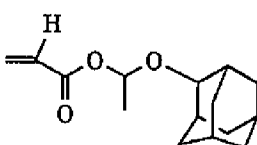
34



35



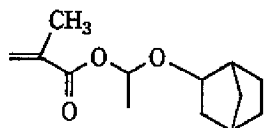
36



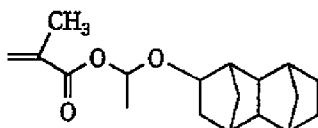
[0117]

[Formula 50]

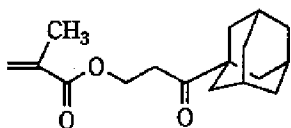
37



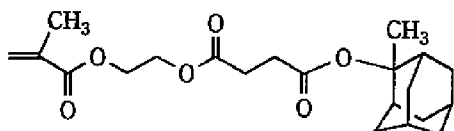
38



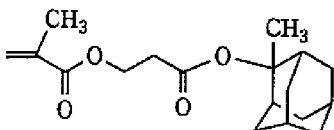
39



40



41



[0118]In the above-mentioned general formula (II-AB), R_{12}' expresses R_{11}' and the alkyl group which may have a hydrogen atom, a cyano group, a halogen atom, or a substituent independently respectively. Z' expresses the atom group for forming the alicyclic structure which may have a substituent including two united carbon atoms (C-C).

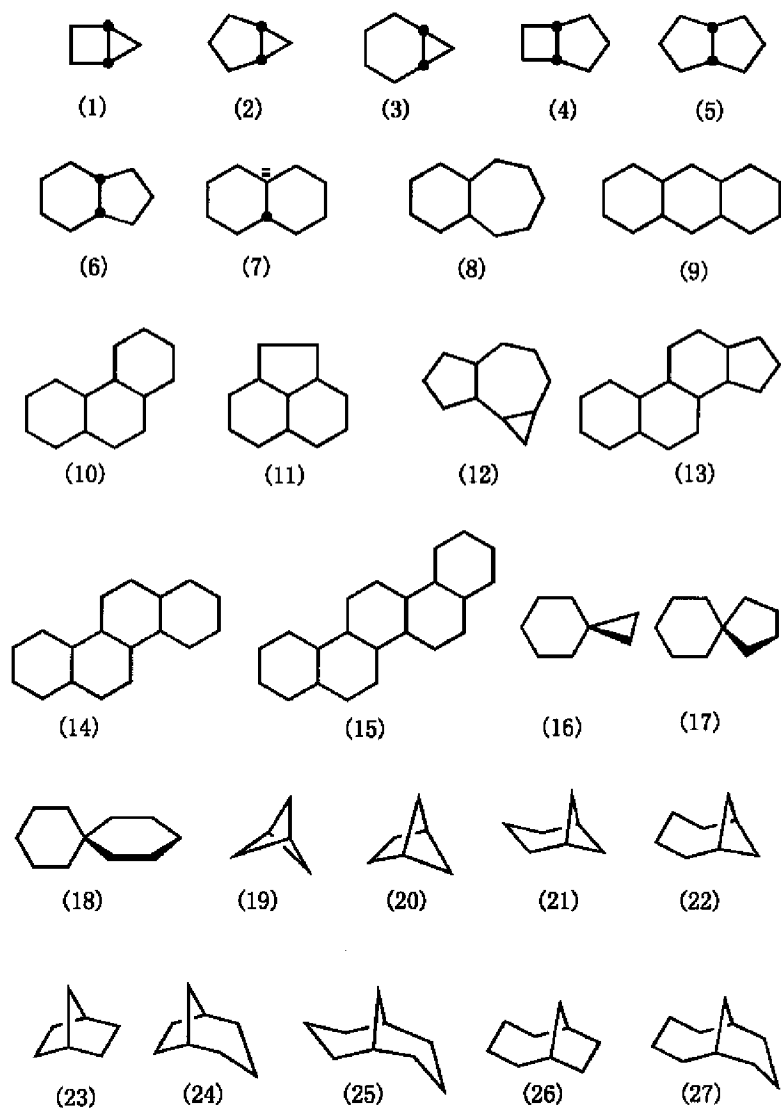
[0119]As above-mentioned R_{11}' and a halogen atom in R_{12}' , a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. the above $--R--_{11}--'--R--_{12}--'--R--_{21}--'-R--_{30}--'--$ it can set $--$ an alkyl group $--$ *****. The straight chain shape of 1-10 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred, and is the straight chain shape of 1-6 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group preferably.

[0120]As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, a carboxyl group, an alkoxy group, an acyl group, a cyano group, an acyloxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned, As an alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned, a formyl group, an acetyl group, etc. can be mentioned as an acyl group, and an acetoxy group etc. can be mentioned as an acyloxy group.

[0121]An atom group for forming alicyclic structure of above-mentioned Z' is an atom group who forms in resin a repeating unit of alicyclic hydrocarbon which may have a substituent, and his atom group for forming owner pons type alicyclic structure which forms a repeating unit of alicyclic hydrocarbon of an owner pons type especially is preferred. What is shown with the following structure is mentioned as a skeleton of alicyclic hydrocarbon formed.

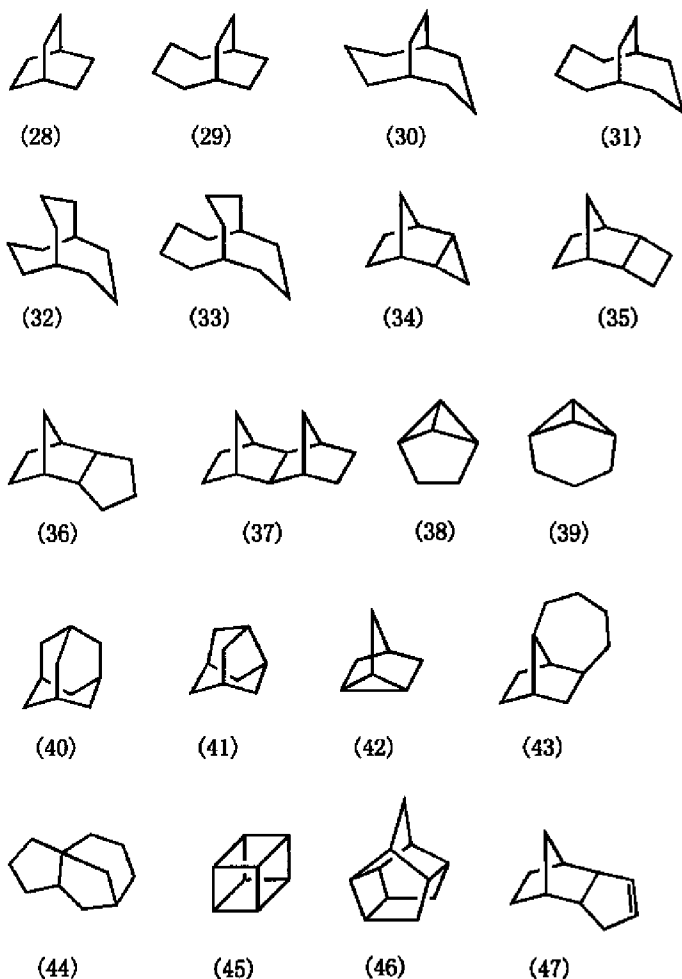
[0122]

[Formula 51]



[0123]

[Formula 52]



[0124]As a skeleton of alicyclic hydrocarbon of a desirable owner pons type, (5), (6), (7), (9), (10), (13), (14), (15), (23), (28), (36), (37), (42), and (47) are mentioned among the above-mentioned structures.

[0125]In the skeleton of the above-mentioned alicyclic hydrocarbon, it may have a substituent. As such a substituent, the above-mentioned general formula (II-A) or (II-B) inner $R_{13}' - R_{16}'$ can be mentioned. Also in the repeating unit which has alicyclic hydrocarbon of the above-mentioned owner pons type, the repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (II-A) or (II-B) is still more preferred.

[0126]In the above-mentioned general formula (II-A) or (II-B), $R_{13}' - R_{16}'$, The basis, $-C(=O)-X-A'$ which are respectively decomposed independently by operation of a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, $-COOH$, $-COOR_5$, and acid - The alkyl group or cyclic hydrocarbon groups which may have R_{17}' or a substituent is expressed. R_5 expresses the alkyl group and cyclic hydrocarbon groups which may have a substituent, or the aforementioned $-Y$ basis. X expresses an oxygen atom, a sulfur atom, $-NH-$, $-NHSO_2-$, or $-NHSO_2NH-$. A' expresses a single bond or a divalent connecting group. At least two of $R_{13}' - R_{16}'$ may join together, and a ring may be formed. n expresses 0 or 1. R_{17}' expresses the alkoxy group which may have $-COOH$, $-COOR_5$, $-CN$, a hydroxyl group, and a substituent, $-CO-NH-R_6$, $-CO-NH-SO_2-R_6$, or the following $-Y$ basis. R_6 expresses the alkyl group or cyclic hydrocarbon groups which may have a substituent. In the aforementioned $-Y$ basis, $R_{21}' - R_{30}'$ express respectively the alkyl group which may have a hydrogen atom or a substituent independently, and a and b express 1 or 2.

[0127]In resin concerning this invention, an acidolysis nature group may be contained in above-mentioned

$-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}'-\text{R}_{17}'$, and may be contained as a substituent of Z' of a general formula (II-AB). It is expressed with $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{R}_0$ as a structure of an acidolysis nature group. As R_0 , among a formula, the 3rd class alkyl groups, such as t-butyl group and t-amyl group, An isoboronyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-butoxyethyl group, 1-isobutoxyethyl group, 1-alkoxy ethyl groups, such as 1-cyclo hexyloxyethyl group, 1-methoxymethyl group, Alkoxy methyl groups, such as 1-ethoxymethyl group, a 3-oxo alkyl group, A tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranlyl group, a trialkylsilyl ester group, a 3-oxocyclohexyl ester group, a 2-methyl-2-adamantyl group, mevalonic lactone residue, etc. can be mentioned. X_1 is synonymous with the above X.

[0128]As a halogen atom in above-mentioned $\text{R}_{13}' - \text{R}_{16}'$, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

[0129]As an alkyl group in the above-mentioned $\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_{13}' - \text{R}_{16}'$, Straight chain shape of 1-10 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred, and is straight chain shape of 1-6 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group preferably.

[0130]As cyclic hydrocarbon groups in the above-mentioned $\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_{13}' - \text{R}_{16}'$, Are annular alkyl group and owner pons type hydrocarbon, and For example, a cyclopropyl group, A cyclopentyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, a 2-methyl-2-adamantyl group, A norbornyl group, a tattered nil group, an isoboronyl group, a tricyclo deca nil group, a JISHIKURO pentenyl group, the Novo Renan epoxy group, a menthyl group, an isomenthyl group, a neomenthyl group, a tetracyclo dodecanyl group, etc. can be mentioned. As a ring which at least two of above-mentioned $\text{R}_{13}' - \text{R}_{16}'$ combine and form, a ring of the carbon numbers 5-12, such as cyclopentene, a cyclohexene, cycloheptane, and cyclooctane, is mentioned.

[0131]As an alkoxy group in above-mentioned R_{17}' , a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned.

[0132]As further substituent in the above-mentioned alkyl group, cyclic hydrocarbon groups, and an alkoxy group, a hydroxyl group, a halogen atom, a carboxyl group, an alkoxy group, an acyl group, a cyano group, an acyloxy group, an alkyl group, cyclic hydrocarbon groups, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of 1-4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can mention, a formyl group, an acetyl group, etc. can be mentioned as an acyl group, and an acetoxyl group etc. can be mentioned as an acyloxy group. What mentioned an alkyl group and cyclic hydrocarbon groups above is mentioned.

[0133]Combination of independent or two bases or more chosen from a group which consists of an alkylene group, a substitution alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, an ester group, an amide group, a sulfonamide group, a urethane group, and an urea group as a divalent connecting group of above-mentioned A' is mentioned. A basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group in above-mentioned A' , and a substitution alkylene group.

$-\text{C}(\text{R}_a)(\text{R}_b)-$ R_a and R_b express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among a r_r -type, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group

desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of 1–4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy group, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r expresses an integer of 1–10.

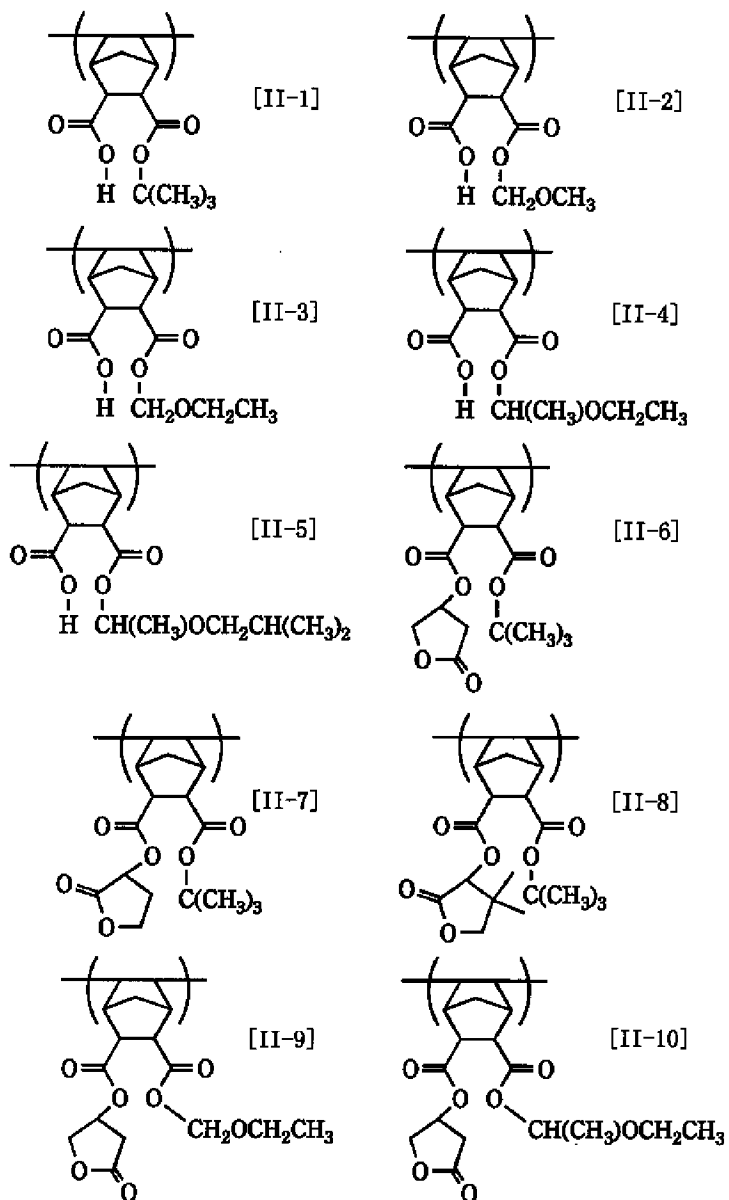
[0134]In resin concerning this invention, a basis decomposed by operation of acid, It can contain in at least one sort of repeating units among a repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon shown by said general formula (pI) – a general formula (pVI), a repeating unit expressed with a general formula (II-AB), and a repeating unit of the after-mentioned copolymer component.

[0135]A substituent of the atom group Z for forming an atom group for various substituents of R_{13}' in the above-mentioned general formula (II-A) or a general formula (II-B) – R_{16}' to form alicyclic structure in the above-mentioned general formula (II-AB) thru/or own type alicyclic structure is a thing.

[0136]Although following the [II-1] – [II-175] is mentioned as an example of a repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (II-A) or a general formula (II-B), this invention is not limited to these examples.

[0137]

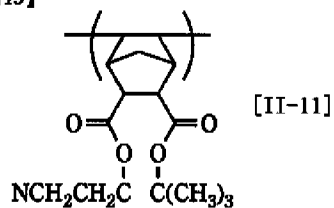
[Formula 53]



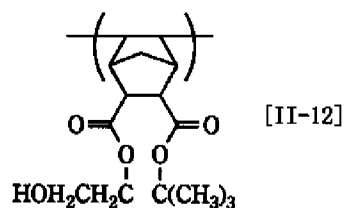
[0138]

[Formula 54]

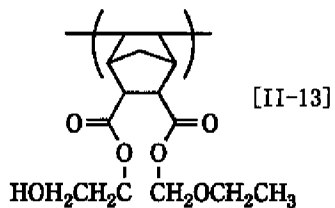
[II-11]



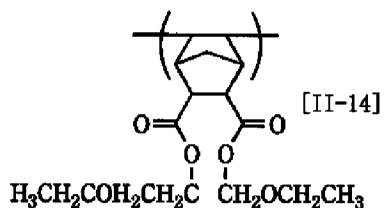
[II-12]



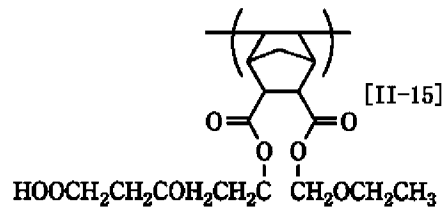
[II-13]



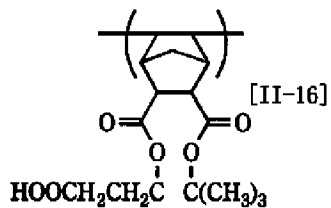
[II-14]



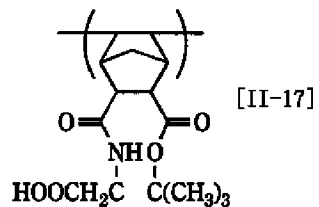
[II-15]



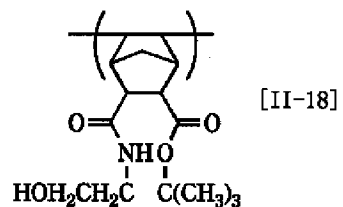
[II-16]



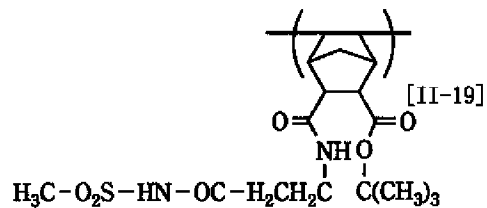
[II-17]



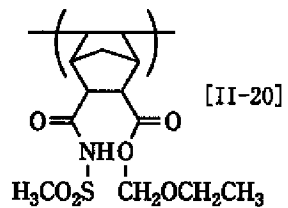
[II-18]



[II-19]

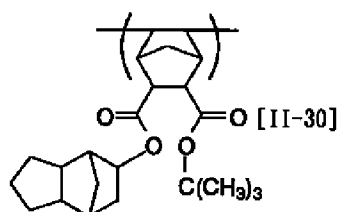
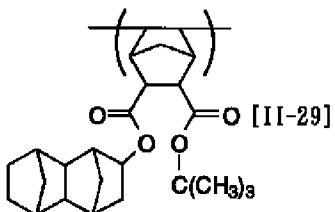
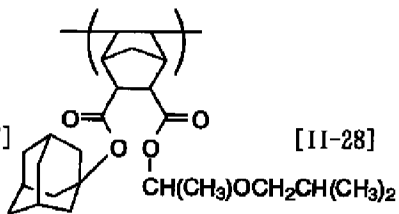
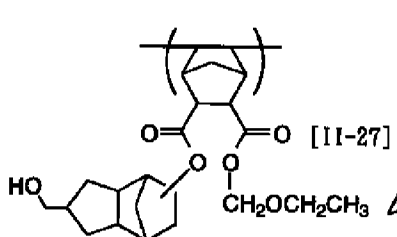
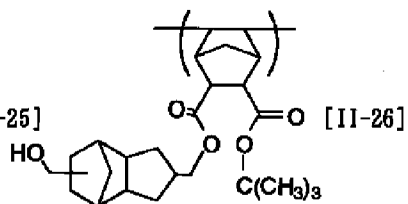
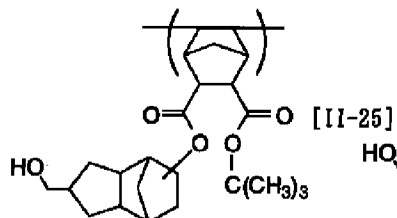
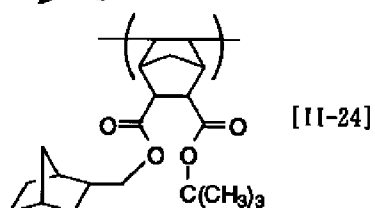
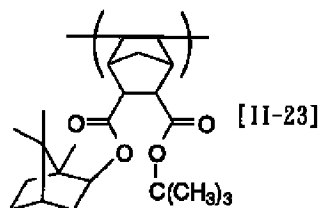
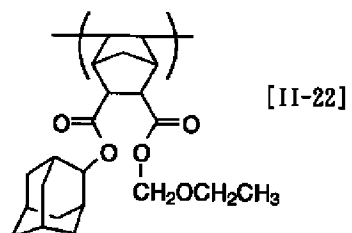
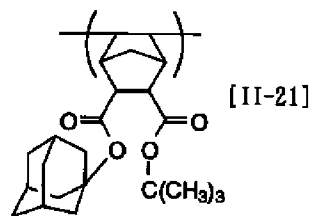


[II-20]



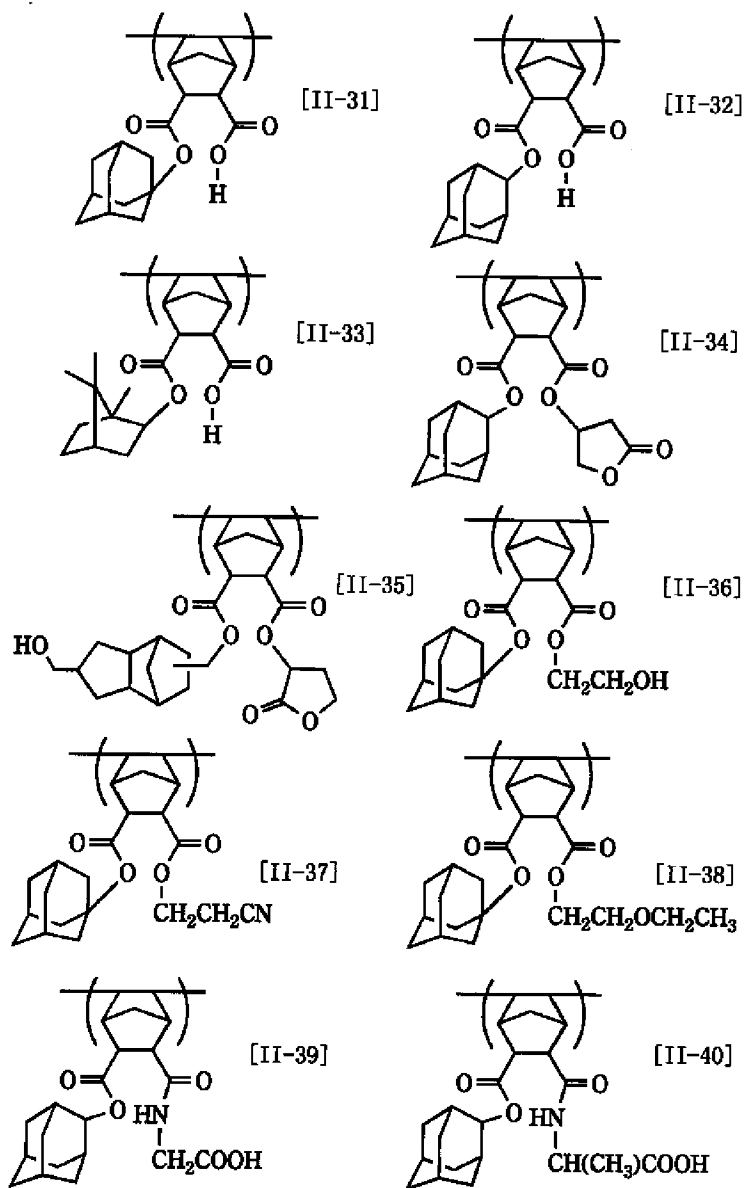
[0139]

[Formula 55]



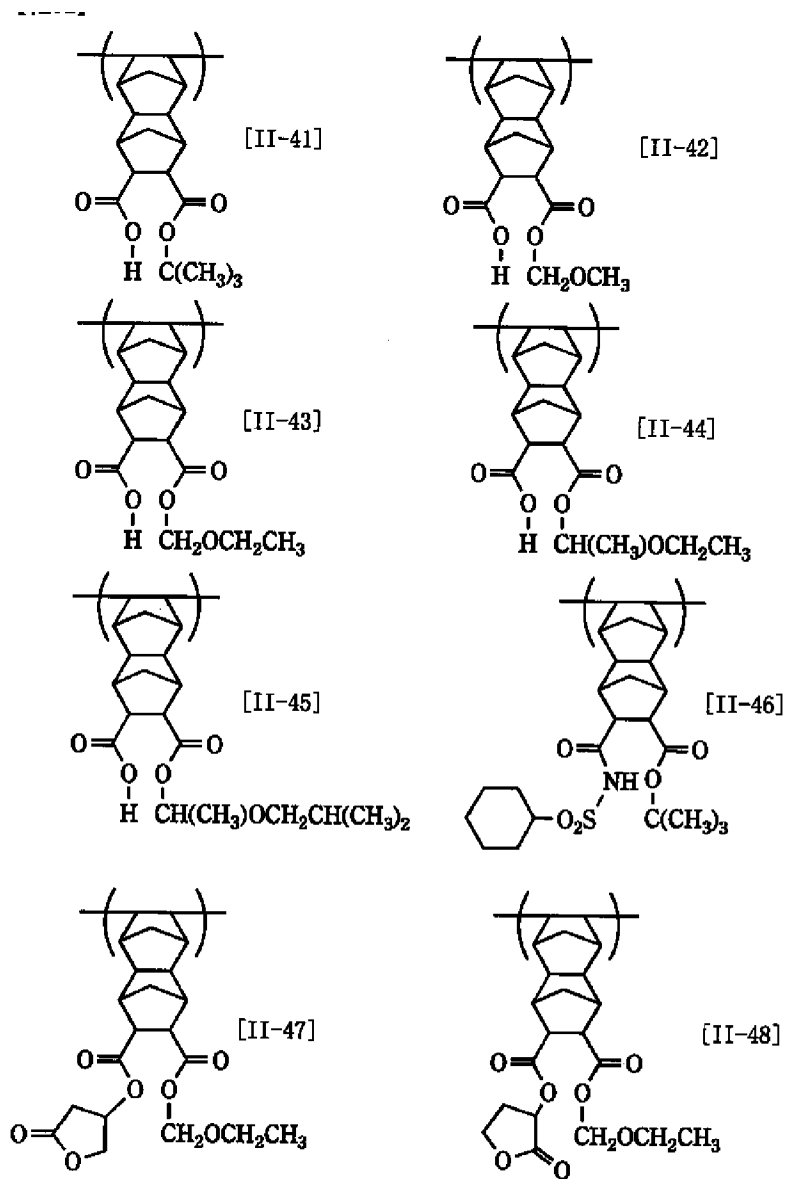
[0140]

[Formula 56]



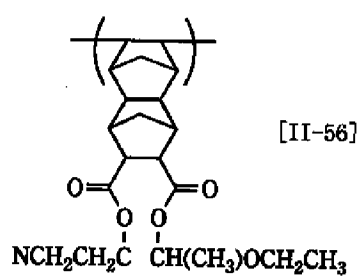
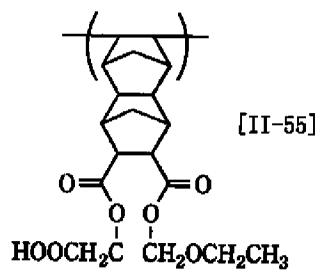
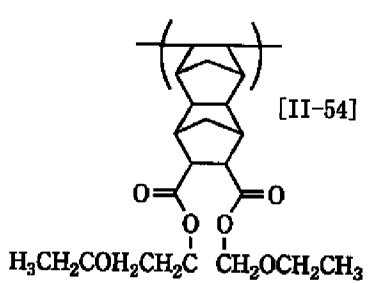
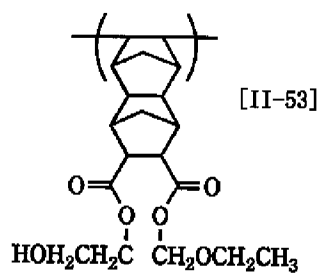
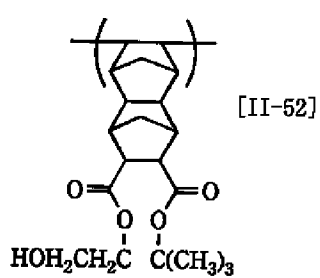
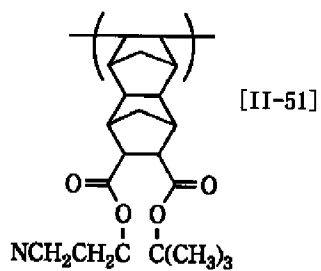
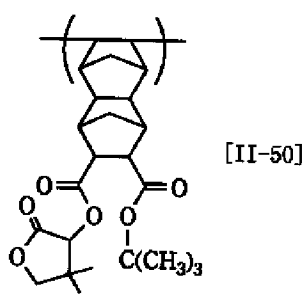
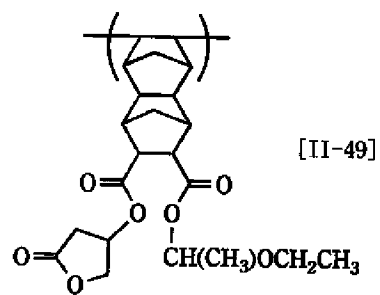
[0141]

[Formula 57]



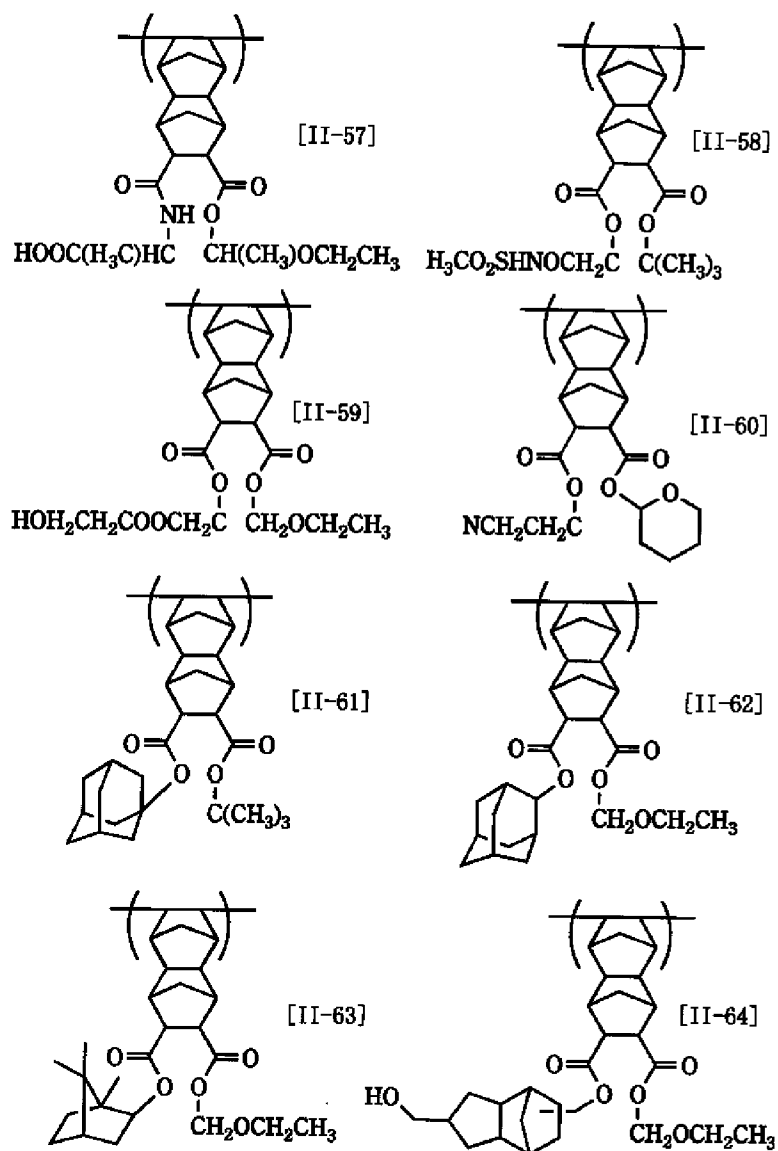
[0142]

[Formula 58]



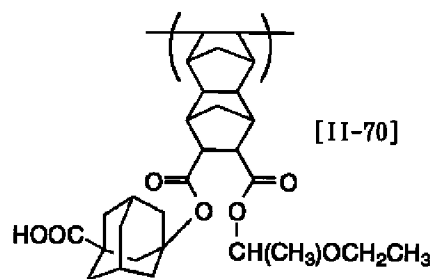
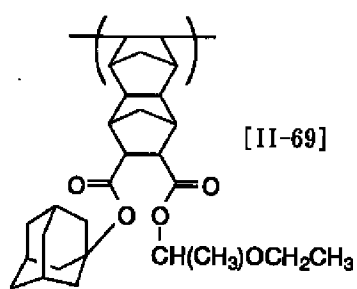
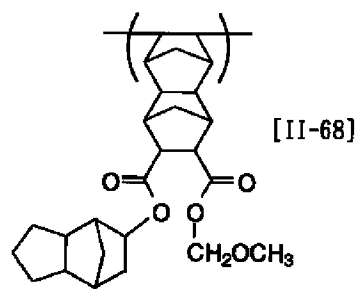
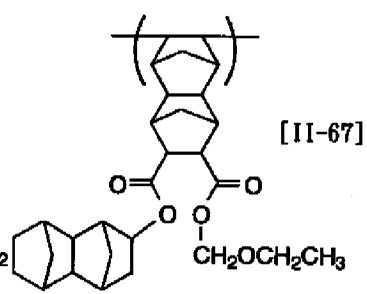
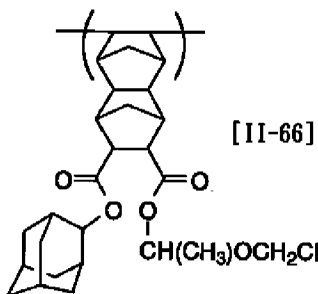
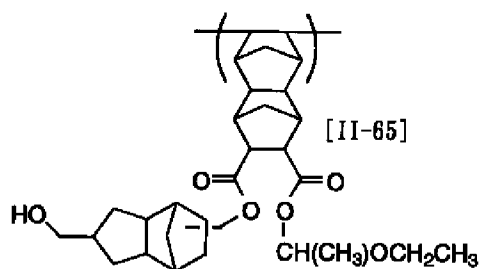
[0143]

[Formula 59]



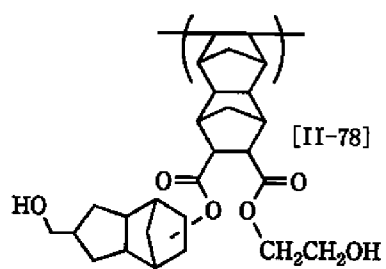
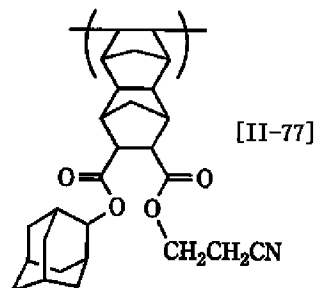
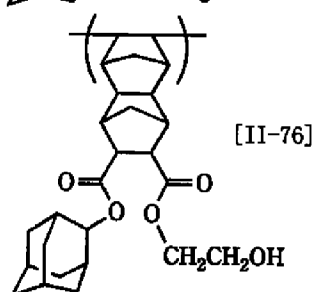
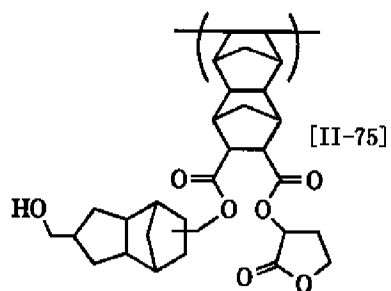
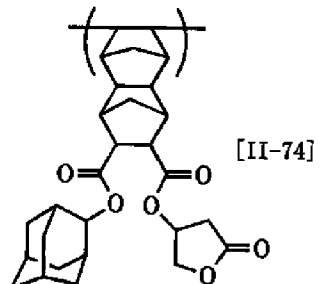
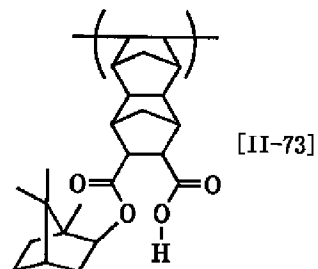
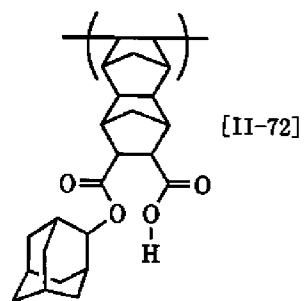
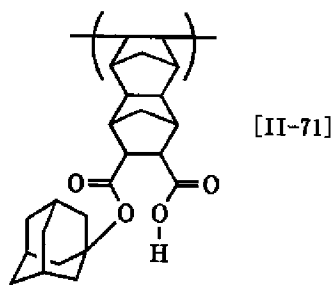
[0144]

[Formula 60]



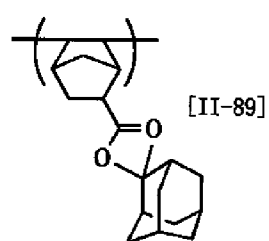
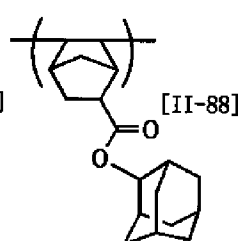
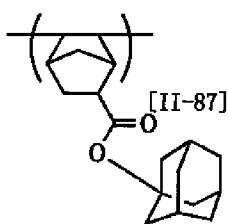
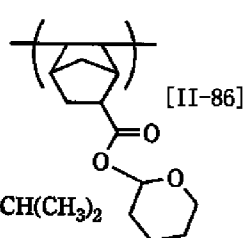
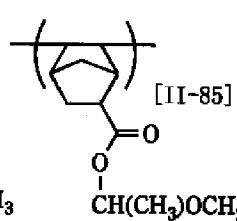
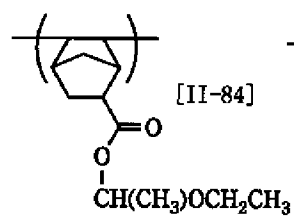
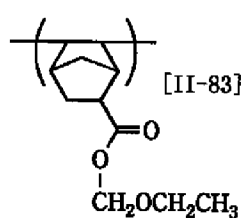
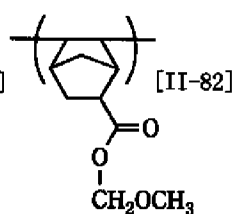
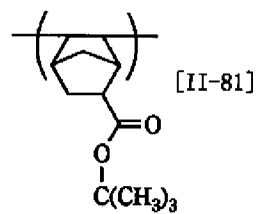
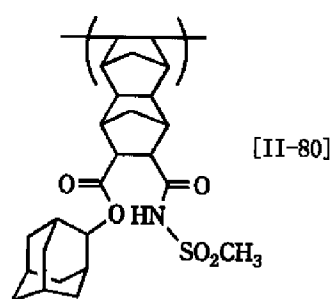
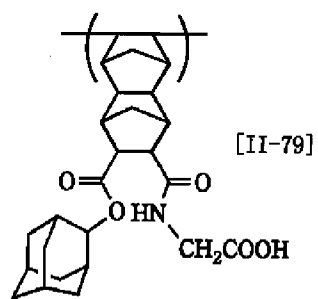
[0145]

[Formula 61]



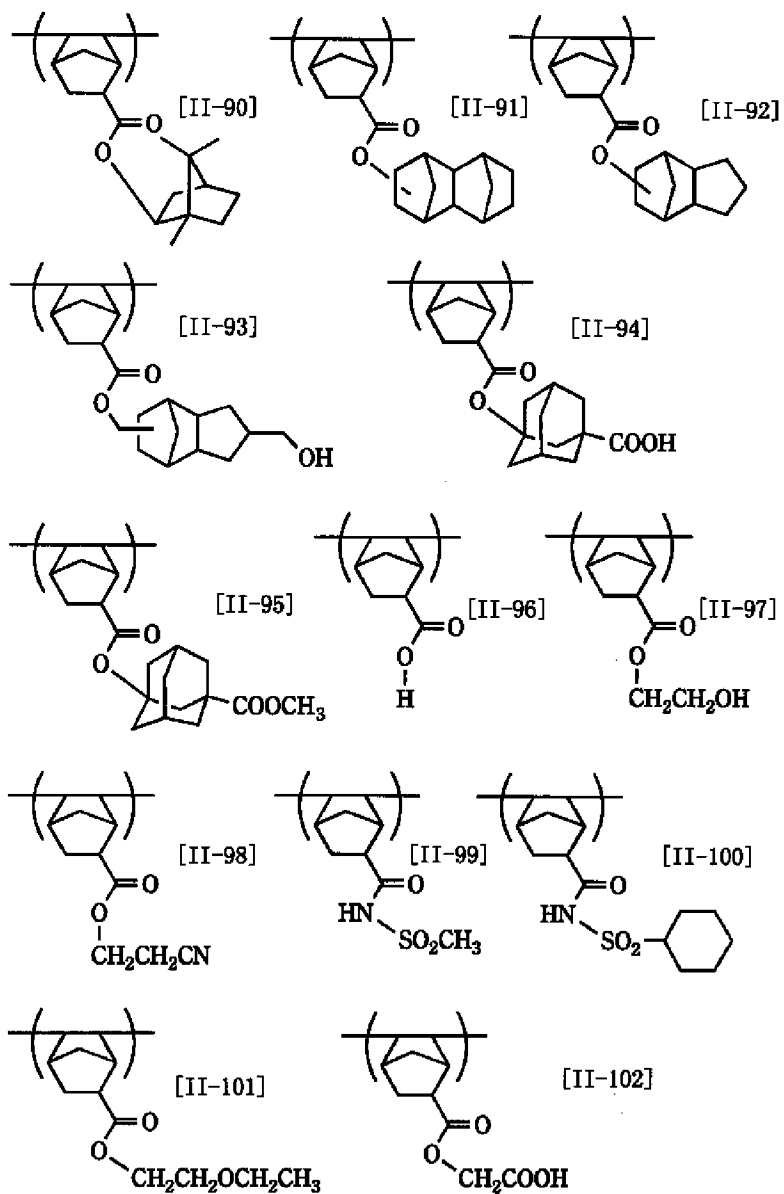
[0146]

[Formula 62]



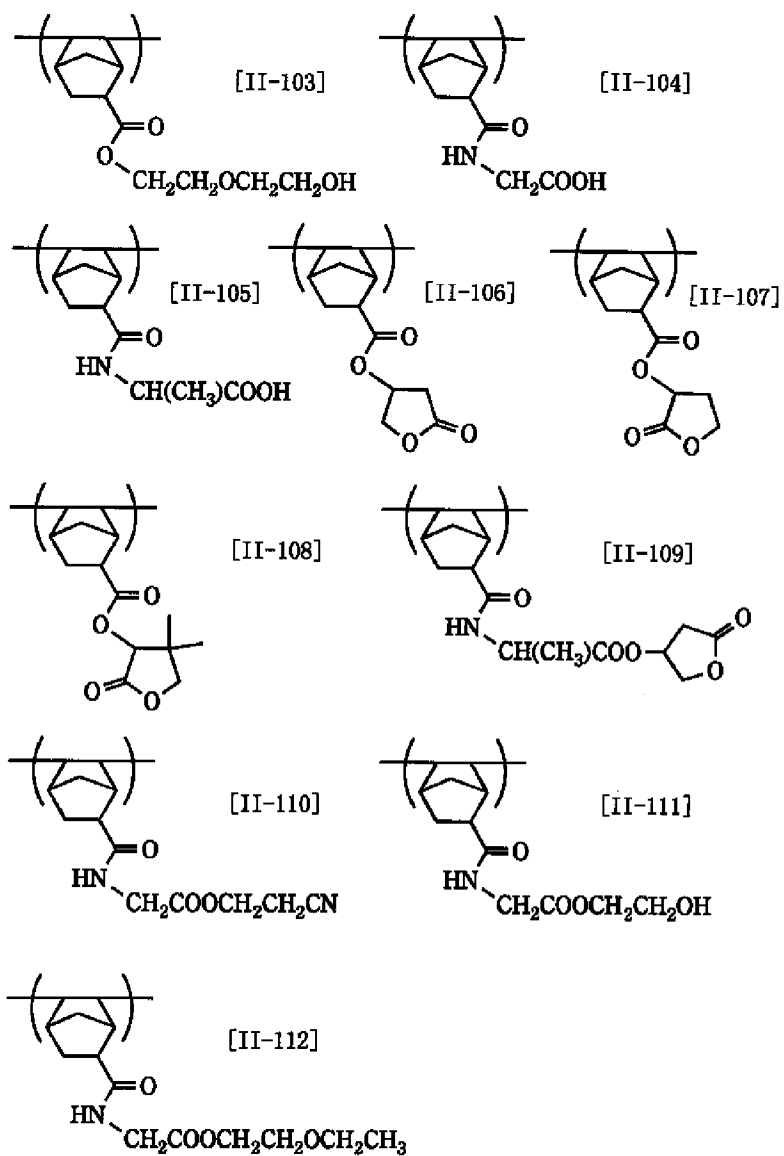
[0147]

[Formula 63]



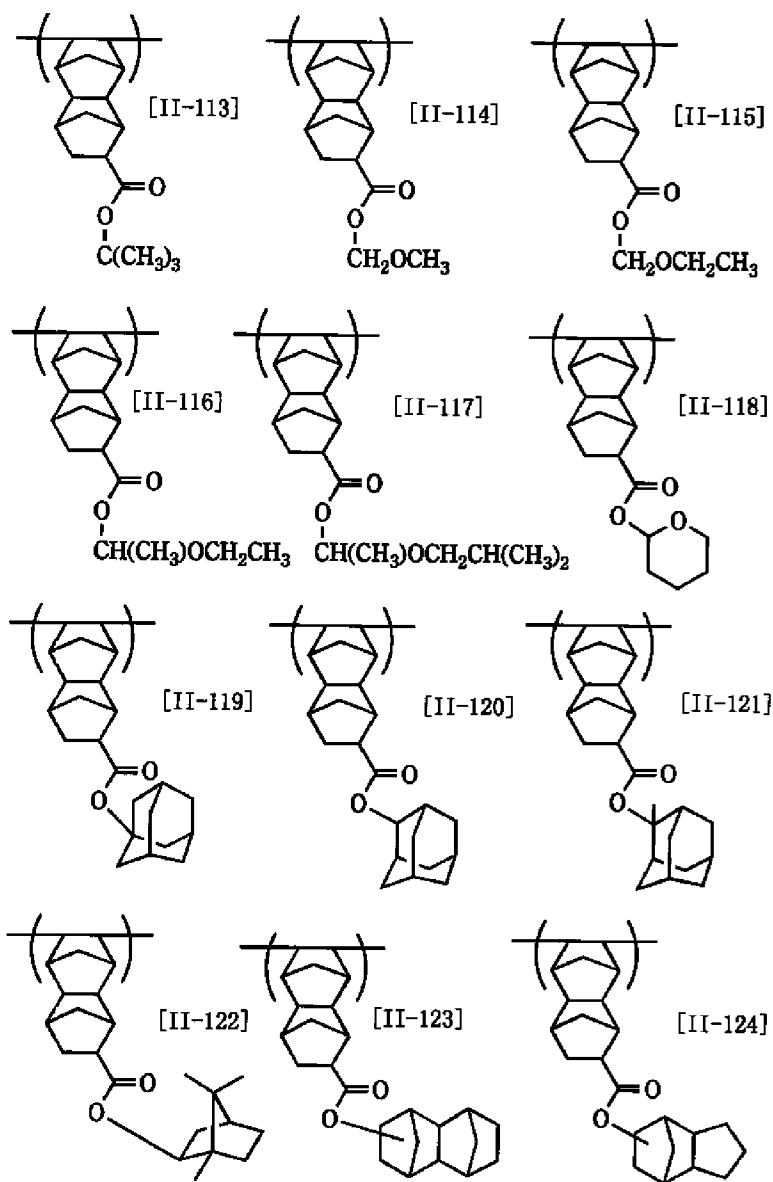
[0148]

[Formula 64]



[0149]

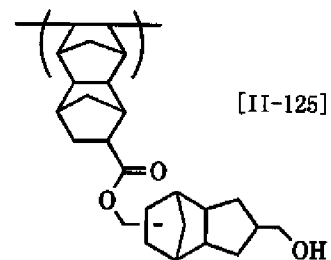
[Formula 65]



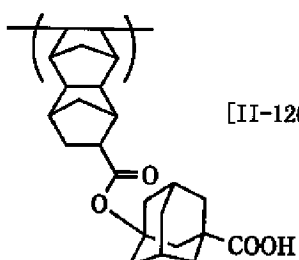
[0150]

[Formula 66]

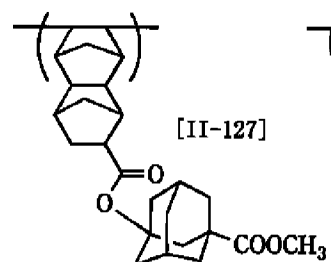
[II-125]



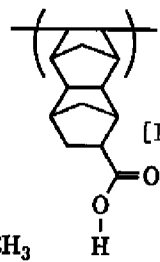
[II-126]



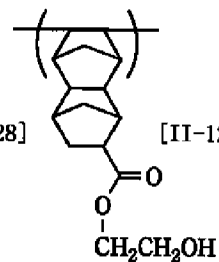
[II-127]



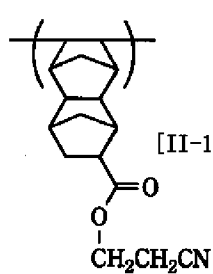
[II-128]



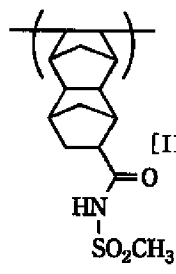
[II-129]



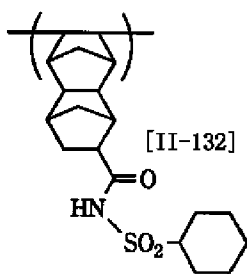
[II-130]



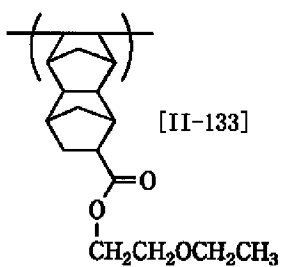
[II-131]



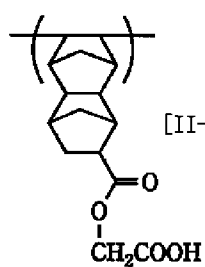
[II-132]



[II-133]

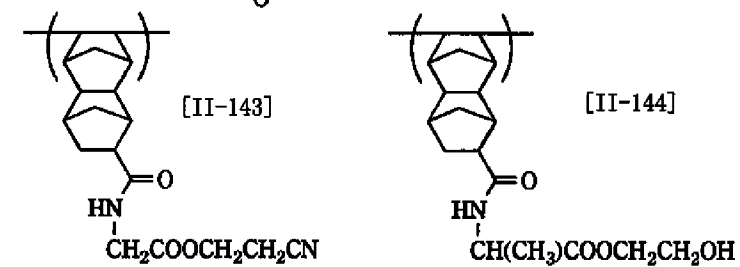
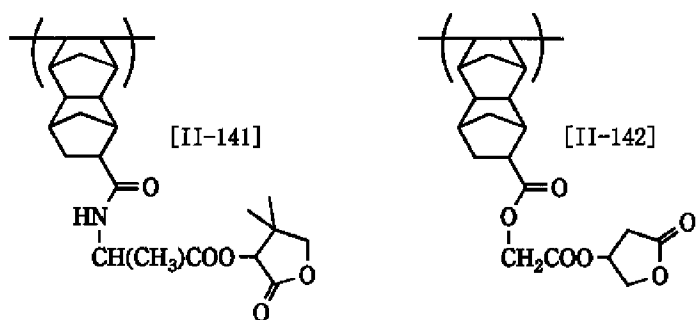
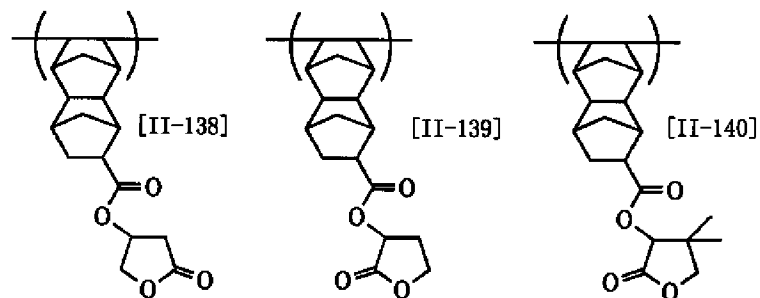
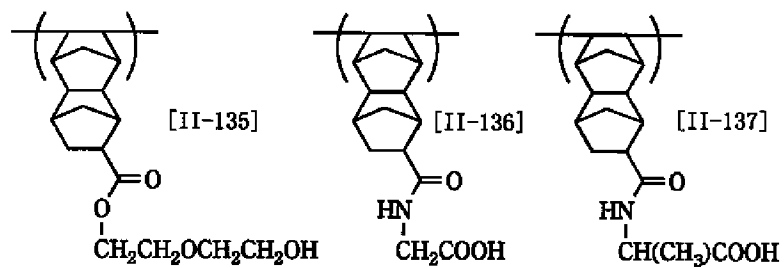


[II-134]



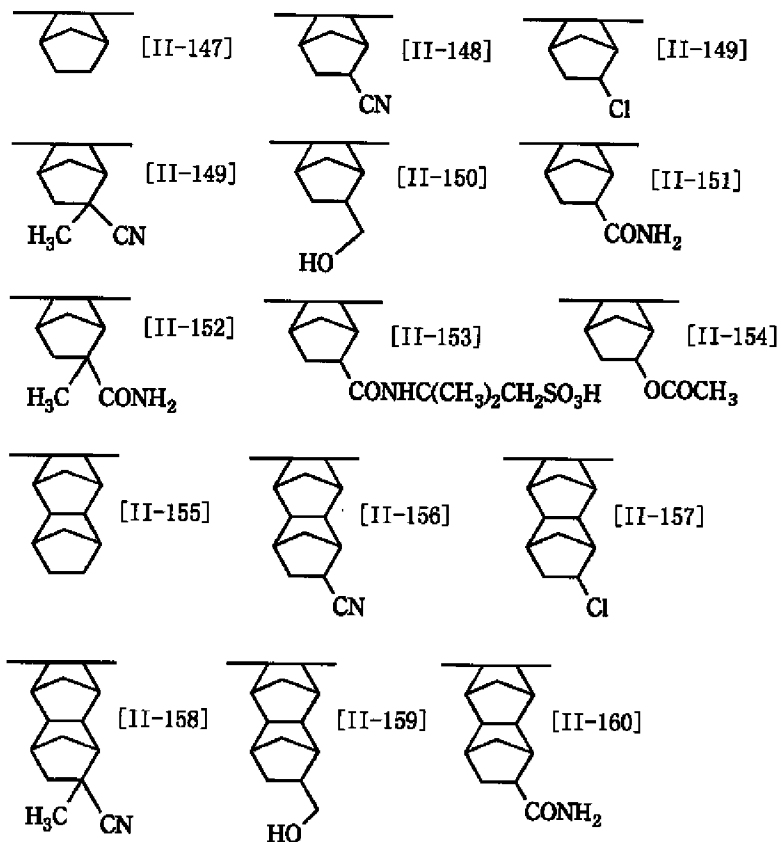
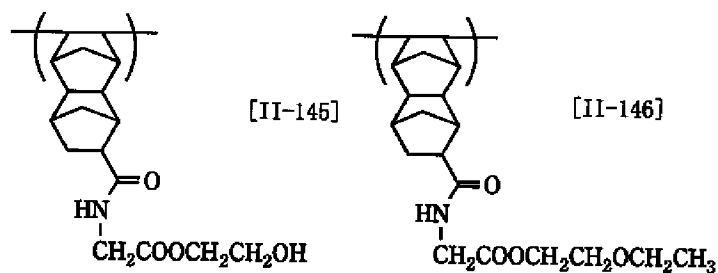
[0151]

[Formula 67]



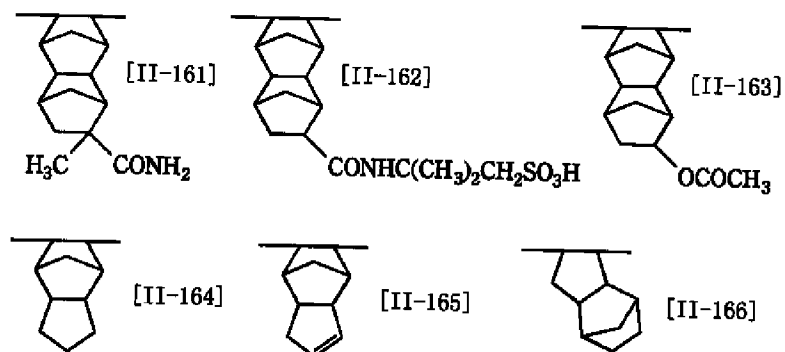
[0152]

[Formula 68]



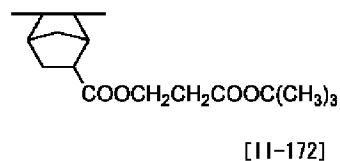
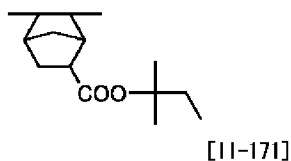
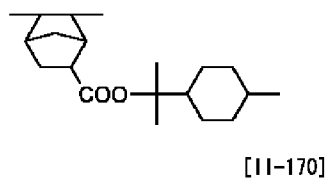
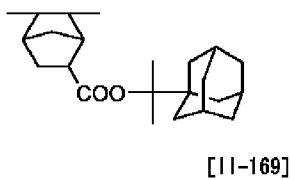
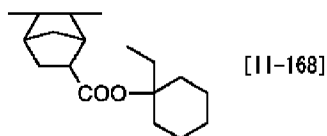
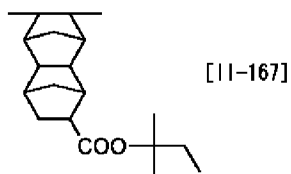
[0153]

[Formula 69]



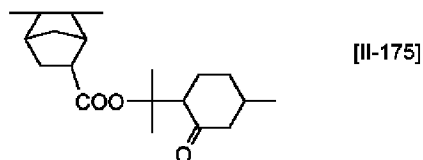
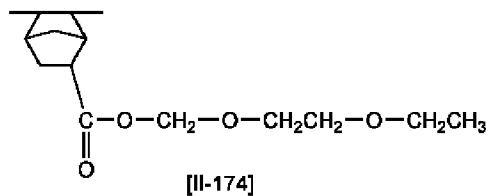
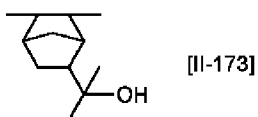
[0154]

[Formula 70]



[0155]

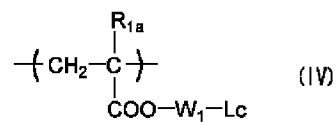
[Formula 71]



[0156] Acidolysis nature resin of this invention can contain the repeating unit which has the lactone structure further expressed with following general formula (IV).

[0157]

[Formula 72]



[0158] R_1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among general formula (IV). W_1 expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, an ether group, a thioether group, a carbonyl group, and an ester group. R_{a1} , R_{b1} , R_{c1} , R_{d1} , and R_{e1} express the alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1–4 independently respectively. m and n express the integer of 0–3 independently respectively, and $m+n$ is six or less [2 or more].

[0159] As an alkyl group of the carbon numbers 1–4 of $R_{a1} - R_{e1}$, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n -butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t -butyl group, etc. can be mentioned.

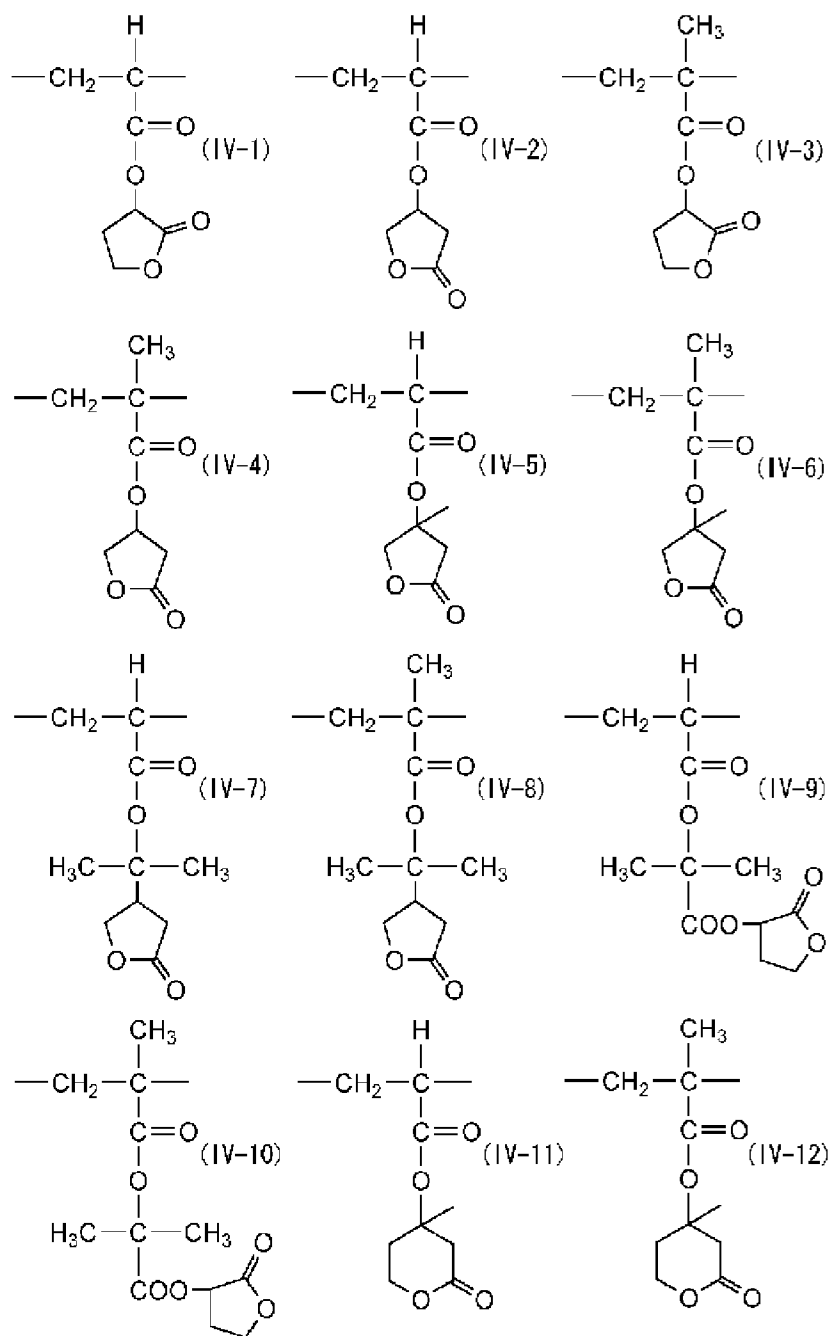
[0160] In general formula (IV), a basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of W_1 . $-[C(R_f)(R_g)]$ R_f and R_g express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the r_1 -above-mentioned type, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1–4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r_1 is an integer of 1–10.

[0161] As further substituent in the above-mentioned alkyl group, a carboxyl group, an acyloxy group, a cyano group, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, a substitution alkoxy group, an acetyl amide group, an alkoxycarbonyl group, and an acyl group are mentioned. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, a cyclopropyl group, a cyclobutyl group, and a cyclopentyl group, can be mentioned here. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. An alkoxy group etc. can be mentioned as a substituent of a substitution alkoxy group. As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1–4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. An acetoxy group etc. are mentioned as an acyloxy group. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned.

[0162] Although an example of a monomer which is equivalent to a repeating unit shown by general formula (IV) hereafter is shown, it is not limited to these.

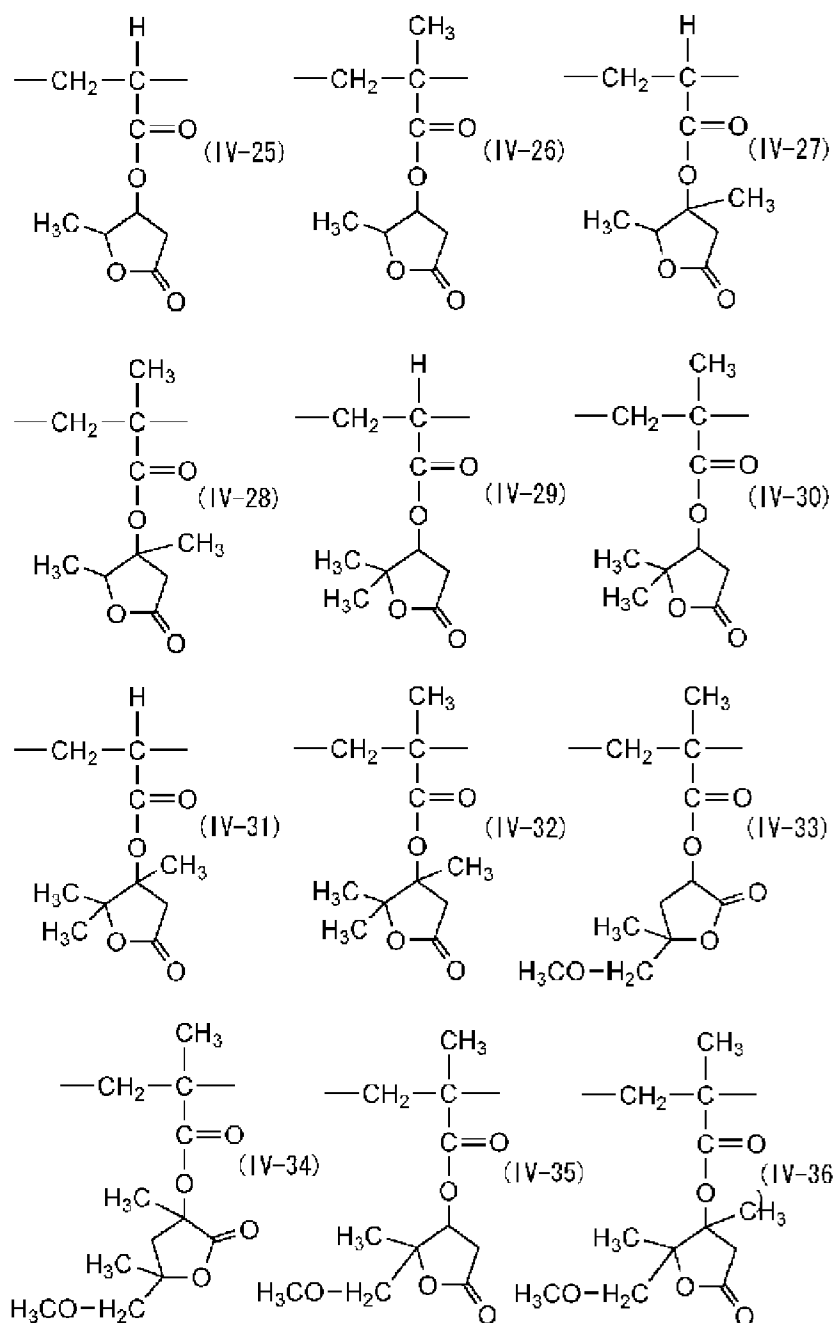
[0163]

[Formula 73]



[0164]

[Formula 74]

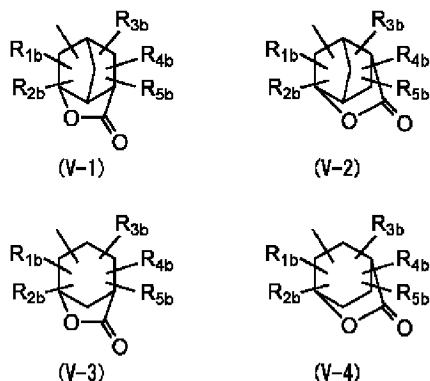


[0166] In the example of the above-mentioned general formula (IV), – (IV-36) is preferred from the point that an exposure margin becomes fitness more (IV-17). What has acrylate structure from the point that edge roughness becomes good, as a structure of general formula (IV) is preferred.

[0167] A repeating unit which has a basis expressed with a following general formula (V-1) and either – (V-4) may be contained.

[0168]

[Formula 76]



[0169]In general formula (V-1) – (V-4), R_{1b} – R_{5b} express the alkyl group, cycloalkyl group, or alkenyl group which may have a hydrogen atom and a substituent independently respectively. Two of R_{1b} – R_{5b} may form a ring unitedly.

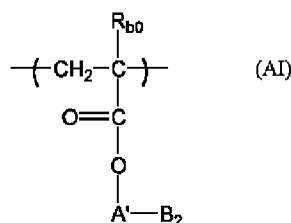
[0170]In general formula (V-1) – (V-4), as an alkyl group in R_{1b} – R_{5b} , straight chain shape and a branched state alkyl group are mentioned, and it may have a substituent. As straight chain shape and a branched state alkyl group, the straight chain shape of 1–12 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred, They are the straight chain shape of 1–10 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a nonyl group, and a decyl group preferably. As a cycloalkyl group in R_{1b} – R_{5b} , the thing of 3–8 carbon numbers of a cyclopropyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a cycloheptyl group, a cyclooctyl group, etc. is preferred. As an alkenyl group in R_{1b} – R_{5b} , the thing of 2–6 carbon numbers of a vinyl group, a propenyl group, a butenyl group, a hexenyl group, etc. is preferred. As a ring which two of R_{1b} – R_{5b} combine and form, three to 8 membered-rings, such as a cyclopropane ring, a cyclobutane ring, a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, and a cyclooctane ring, are mentioned. R_{1b} in general formula (V-1) – (V-4) – R_{5b} may be connected with any of the carbon atom which constitutes the annular skeleton.

[0171]As a desirable substituent which the above-mentioned alkyl group, a cycloalkyl group, and an alkenyl group may have, An alkoxy group of 1–4 carbon numbers, a halogen atom (a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, iodine atoms), an acyl group of the carbon numbers 2–5, an acyloxy group of the carbon numbers 2–5, a cyano group, a hydroxyl group, a carboxy group, an alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 2–5, a nitro group, etc. can be mentioned.

[0172]As a repeating unit which has a basis expressed with general formula (V-1) – (V-4), That in which at least one of the above-mentioned general formula (II-A) or (II-B) inner R_{13}' – R_{16}' has a basis expressed with above-mentioned general formula (V-1) – (V-4) (for example, R_5 of $-\text{COOR}_5$ a basis expressed with general formula (V-1) – (V-4).) A repeating unit etc. which express or are expressed with a following general formula (A.I. Artificial Intelligence) can be mentioned.

[0173]

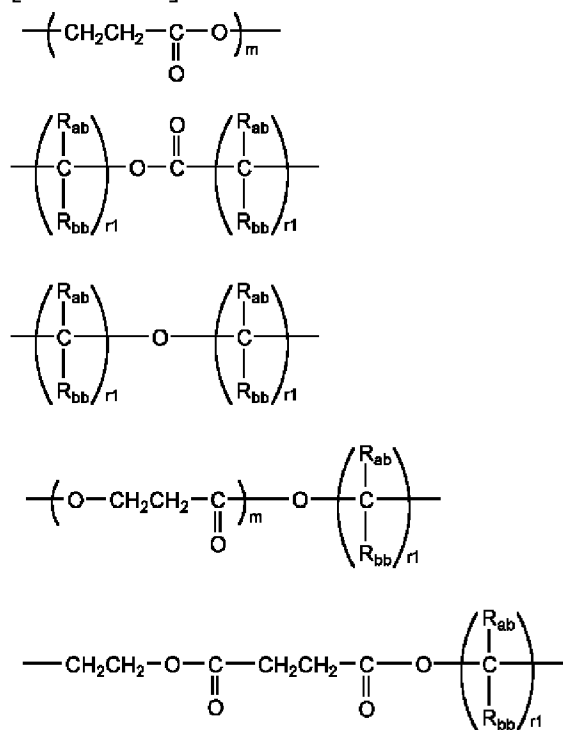
[Formula 77]



[0174] R_{b0} expresses the substitution or the unsubstituted alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or the carbon numbers 1–4 among a general formula (A.I. Artificial Intelligence). What was previously illustrated as a desirable substituent which the alkyl group as R_{1b} in said general formula (V-1) – (V-4) may have as a desirable substituent which the alkyl group of R_{b0} may have is mentioned. As a halogen atom of R_{b0} , a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom can be mentioned. R_{b0} has a preferred hydrogen atom. A' expresses a single bond, an ether group, an ester group, a carbonyl group, an alkylene group, or the divalent basis that combined these. B_2 expresses the basis shown by a general formula (V-1) – (V-4) inner either. In A' , the thing of a following formula is mentioned as a this ***** divalent basis, for example.

[0175]

[Formula 78]



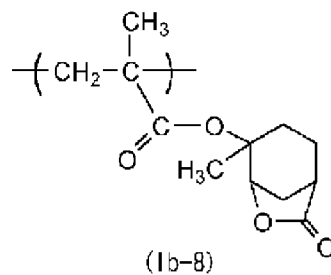
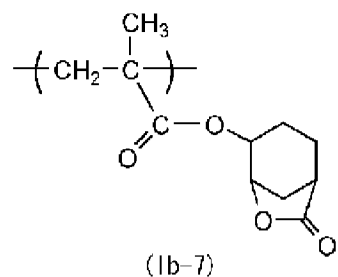
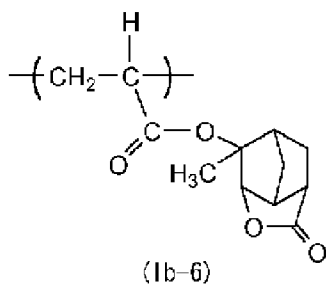
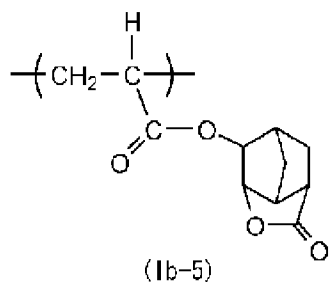
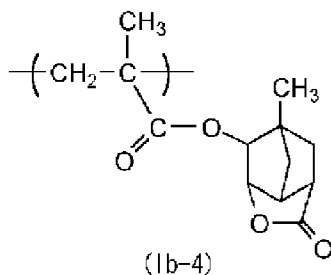
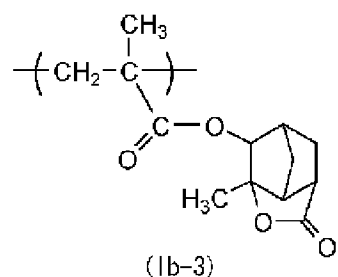
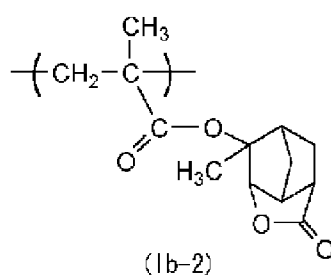
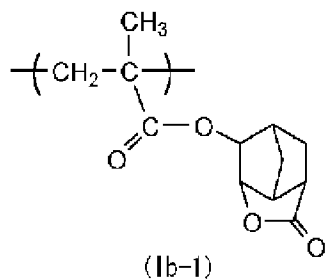
[0176] In the above-mentioned formula, R_{ab} and R_{bb} express a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group, may be the same or may differ. [both] As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, the alkoxy group of a hydroxyl group, a halogen atom, and the carbon numbers 1–4 can be mentioned. As an alkoxy group, the thing of 1–4 carbon numbers of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy

group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r1 — the integer of 1–10 — the integer of 1–4 is expressed preferably. m — the integer of 1–3 — 1 or 2 is expressed preferably.

[0177] Although an example of a repeating unit expressed with a general formula (A.I. Artificial Intelligence) below is given, the contents of this invention are not limited to these.

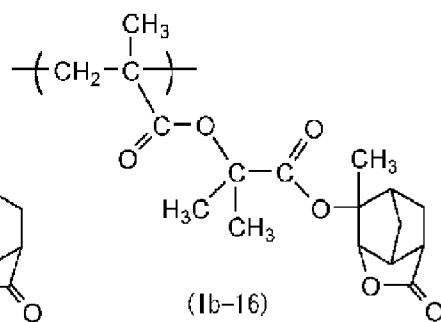
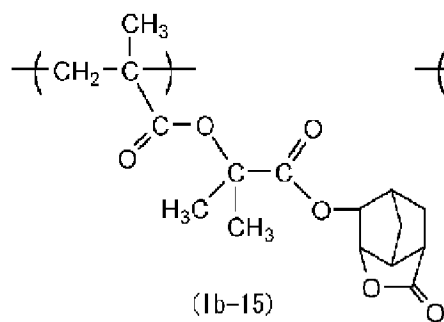
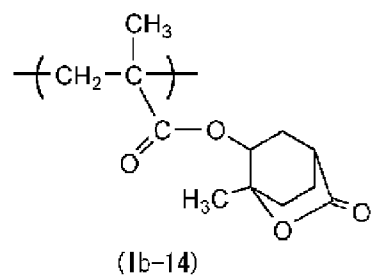
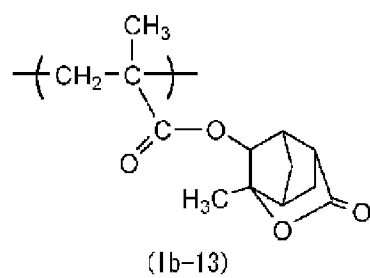
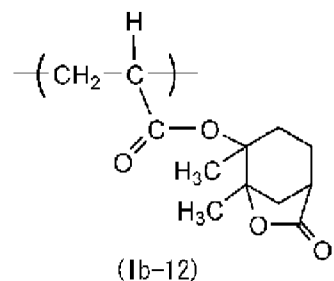
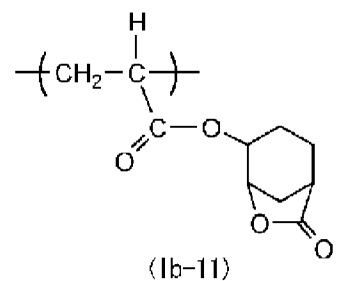
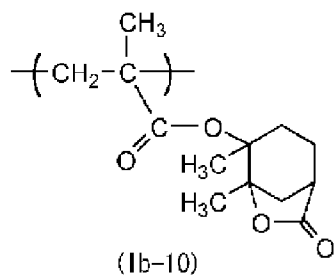
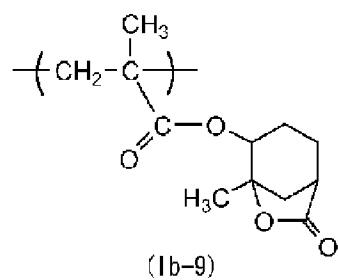
[0178]

[Formula 79]



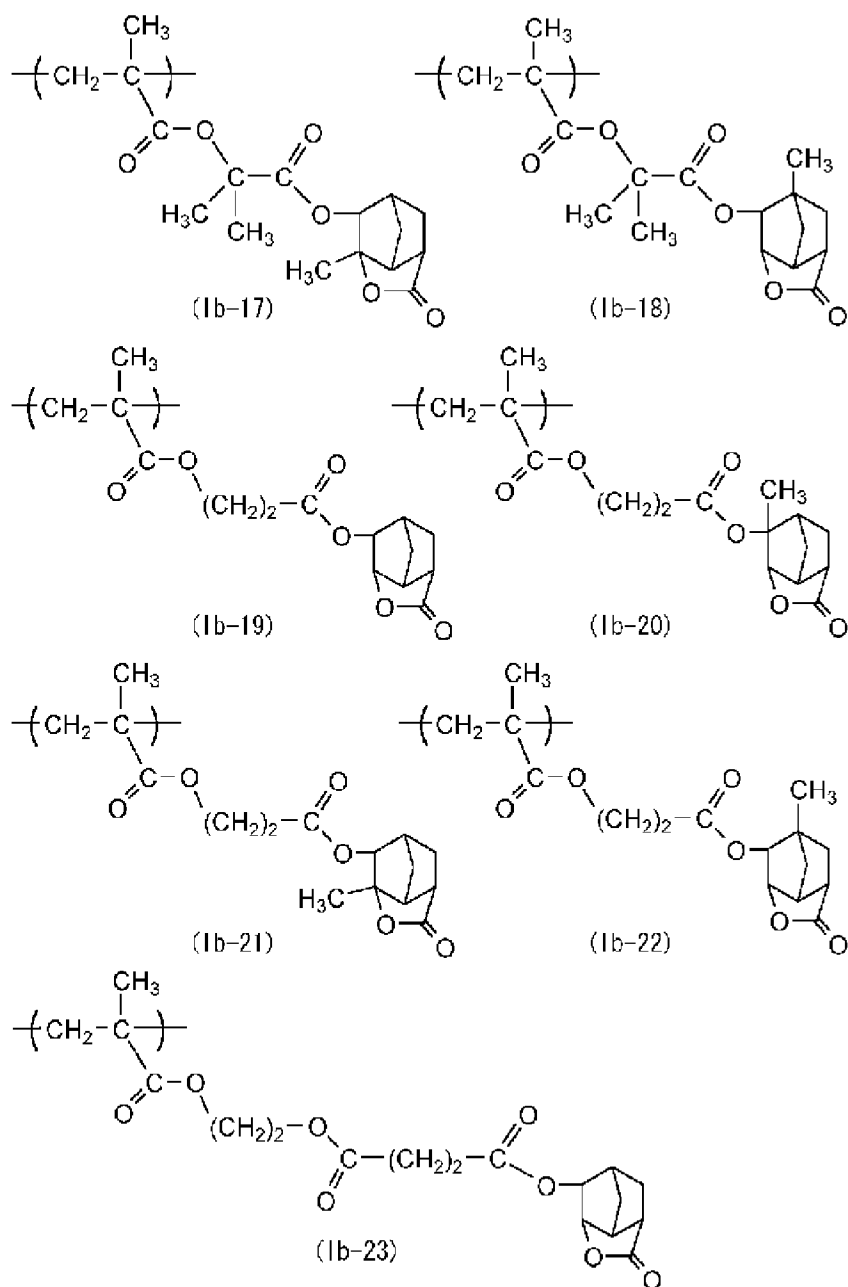
[0179]

[Formula 80]



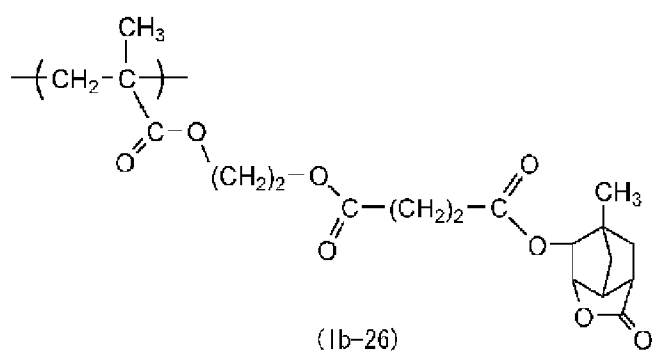
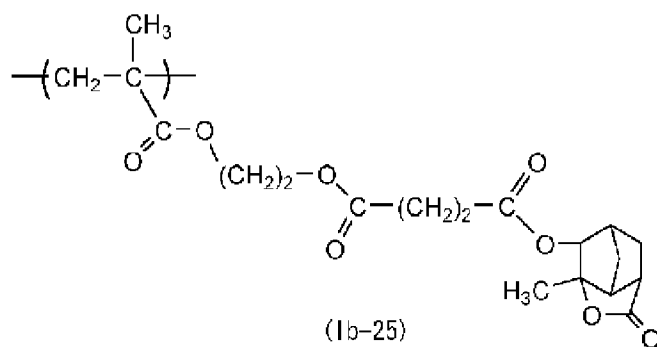
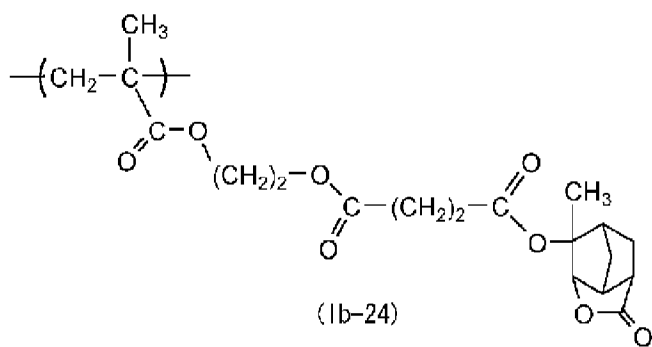
[0180]

[Formula 81]



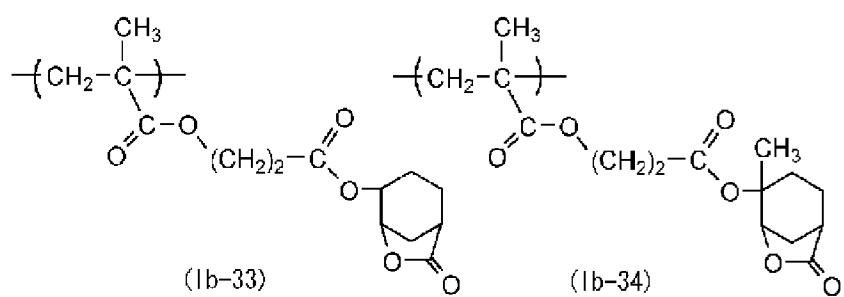
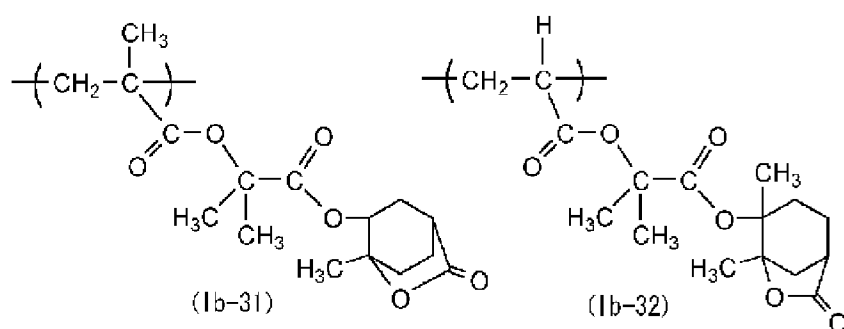
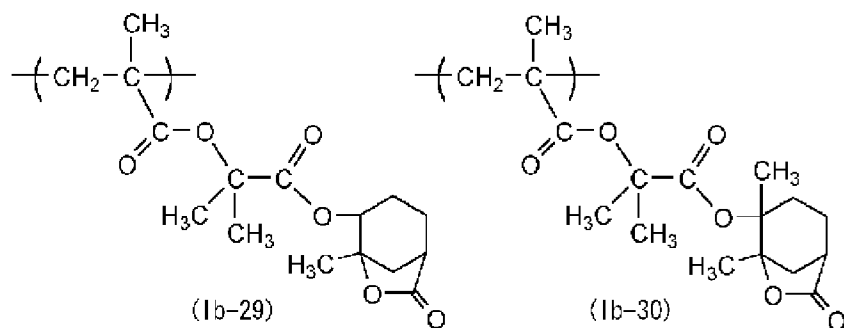
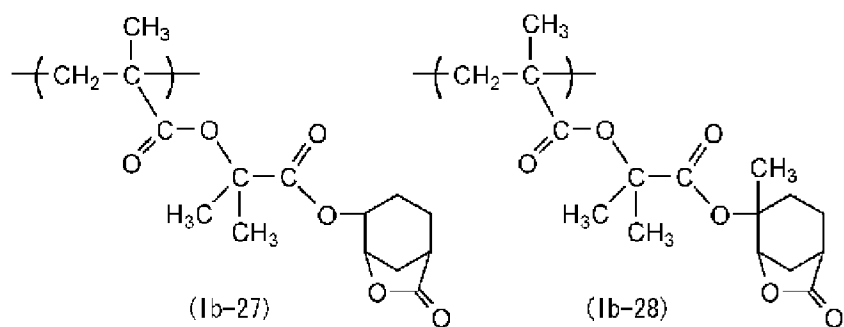
[0181]

[Formula 82]



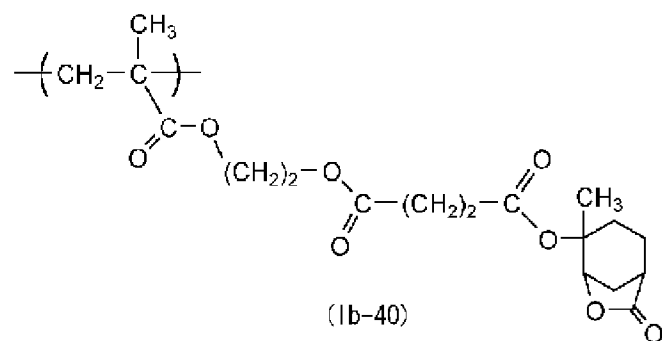
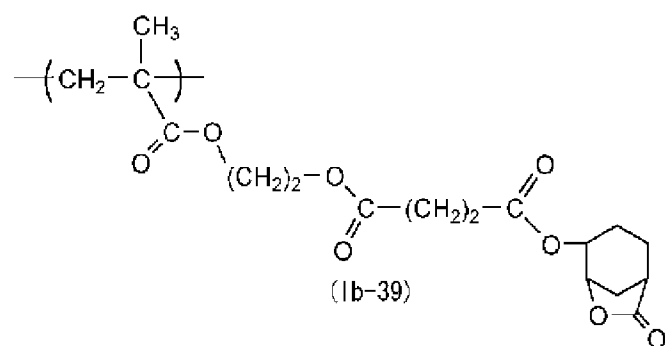
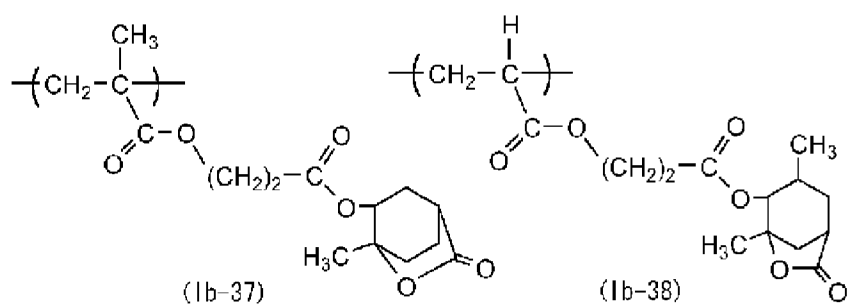
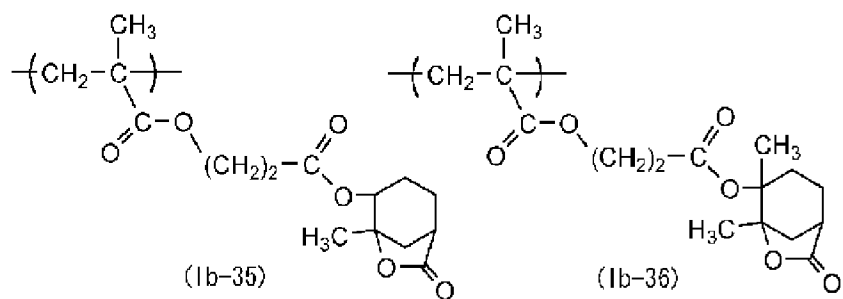
[0182]

[Formula 83]



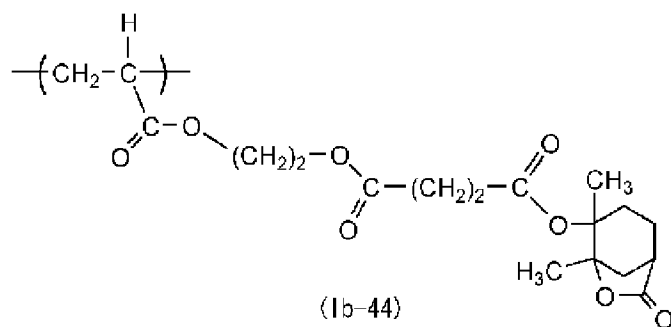
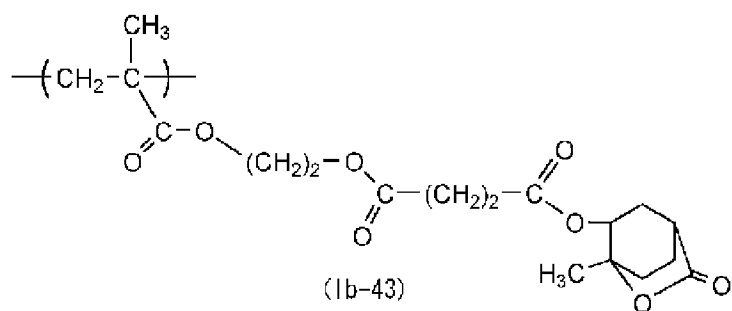
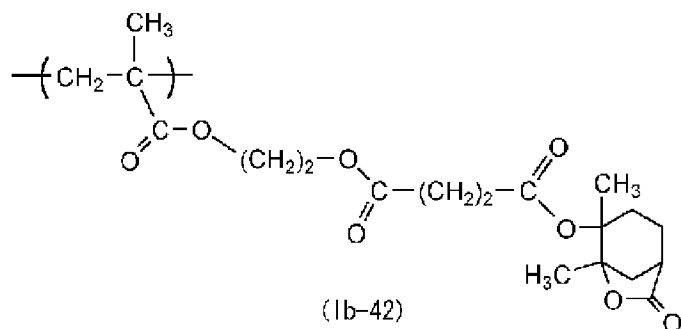
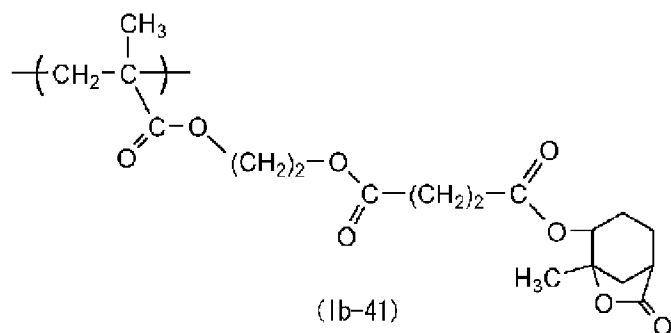
[0183]

[Formula 84]



[0184]

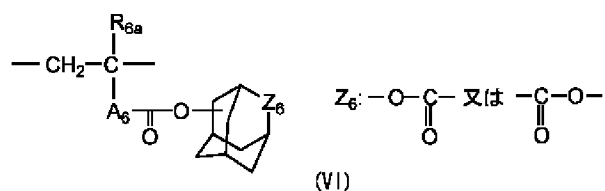
[Formula 85]



[0185] Acidolysis nature resin of this invention can contain a repeating unit further expressed with following general formula (VI).

[0186]

[Formula 86]



[0187] In general formula (VI), A_6 expresses the combination of independent or two bases or more chosen from the group which consists of a single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, an ether group, a

thioether group, a carbonyl group, and an ester group. R_{6a} expresses a hydrogen atom, the alkyl group of the carbon numbers 1–4, a cyano group, or a halogen atom.

[0188]In general formula (VI), the basis expressed with a following formula can be mentioned as an alkylene group of A_6 .

$-[C(R_{nf})(R_{ng})]_n$ expresses a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted alkyl group, a halogen atom, a hydroxyl group, and an alkoxy group among the r-above-mentioned type, and both may be the same or may differ. As an alkyl group, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, and a butyl group, are chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and an isopropyl group desirable still more preferably. As a substituent of a substituted alkyl group, a hydroxyl group, a halogen atom, and an alkoxy group can be mentioned. As an alkoxy group, a thing of the carbon numbers 1–4 of a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, etc. can be mentioned. As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine atom, iodine atom, etc. can be mentioned. r is an integer of 1–10. In general formula (VI), as a cyclo alkylene group of A_6 , ten things are mentioned from the carbon number 3, and a cyclopentylene group, a cyclohexylene group, a cyclooctylene group, etc. can be mentioned.

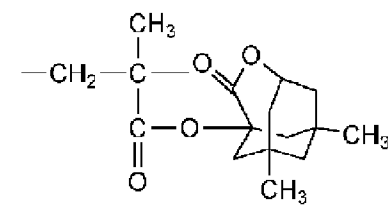
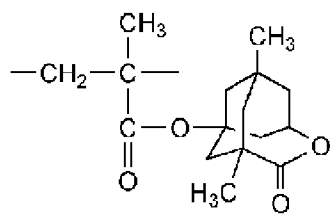
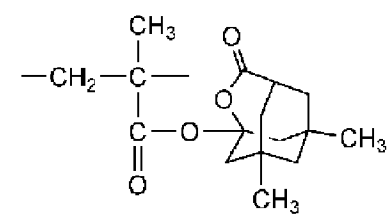
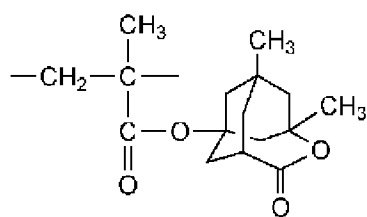
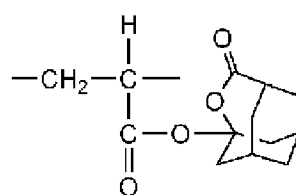
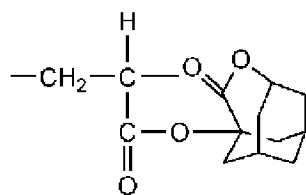
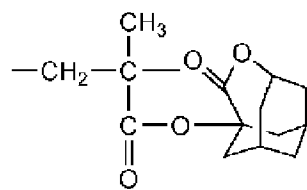
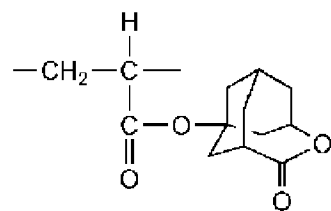
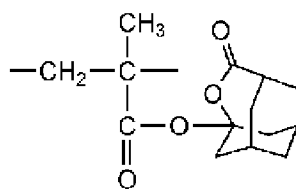
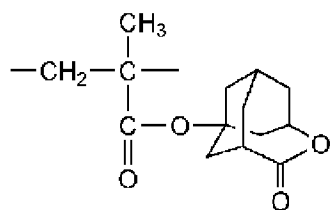
[0189]An owner pons type alicyclic ring containing Z_6 may have a substituent. As a substituent, for example A halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–4), An alkoxycarbonyl group (preferably carbon numbers 1–5), an acyl group. (for example, a formyl group and benzoyl), and an acyloxy group (for example, propyl carbonyloxy group.) A benzoyloxy group, an alkyl group (preferably carbon numbers 1–4), a carboxyl group, a hydroxyl group, and alkyl sulfonyl sulfamoyl groups ($-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ etc.) are mentioned. An alkyl group as a substituent may be further replaced by hydroxyl group, halogen atom, an alkoxy group (preferably carbon numbers 1–4), etc.

[0190]In general formula (VI), an oxygen atom of an ester group combined with A_6 may be combined in which position of a carbon atom which constitutes an owner pons type alicyclic ring structure containing Z_6 .

[0191]Although an example of a repeating unit expressed with general formula (VI) below is given, it is not limited to these.

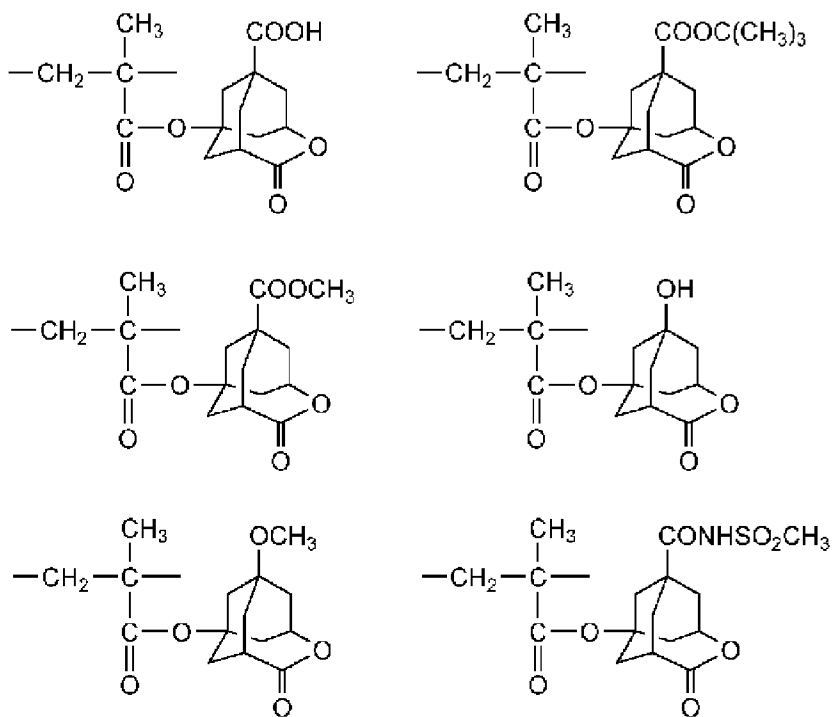
[0192]

[Formula 87]



[0193]

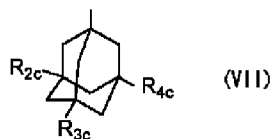
[Formula 88]



[0194]The repeating unit which has a basis expressed with following general formula (VII) may be contained.

[0195]

[Formula 89]



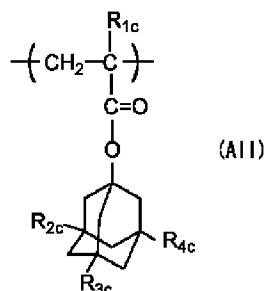
[0196] $R_{2c} - R_{4c}$ express a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively among general formula (VII). However, at least one of $R_{2c} - R_{4c}$ expresses a hydroxyl group.

[0197]Bases expressed with general formula (VII) are a dihydroxy object and monohydroxy ** preferably, and are dihydroxy objects more preferably.

[0198]As a repeating unit which has a basis expressed with general formula (VII), That in which at least one of the above-mentioned general formula (II-A) or (II-B) inner $R_{13}' - R_{16}'$ has a basis expressed with the above-mentioned general formula (VII) (for example, R_5 of $-COOR_5$ expresses a basis expressed with general formula (V-1) - (V-4)), Or a repeating unit etc. which are expressed with a following general formula (AII) can be mentioned.

[0199]

[Formula 90]

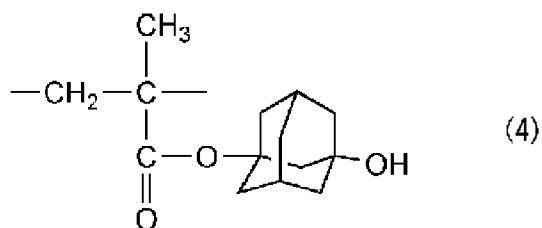
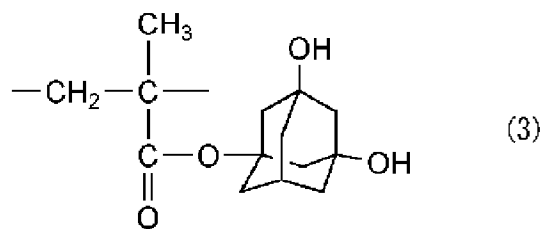
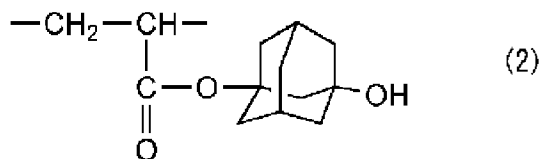
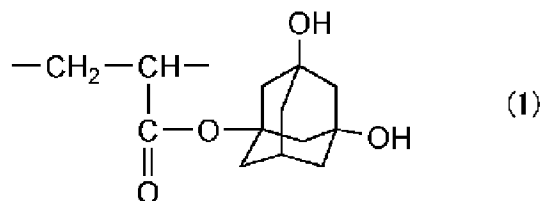


[0200] R_{1c} expresses a hydrogen atom or a methyl group among a general formula (AII). $R_{2c} - R_{4c}$ express a hydrogen atom or a hydroxyl group independently respectively. However, at least one of $R_{2c} - R_{4c}$ expresses a hydroxyl group.

[0201] Although an example of a repeating unit of having the structure expressed with a general formula (AII) below is given, it is not limited to these.

[0202]

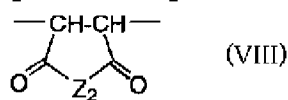
[Formula 91]



[0203] The repeating unit which has a basis expressed with following general formula (VIII) may be contained.

[0204]

[Formula 92]



[0205] General-formula (VIII) Naka: Z_2 expresses —O— or $\text{—N(R}_{41}\text{)—}$. R_{41} expresses a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, a halo alkyl group, or $\text{—OSO}_2\text{—R}_{42}$ here. R_{42} expresses an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl group, or camphor residue.

[0206] In the above-mentioned general formula (VIII), Z_2 expresses —O— or $\text{—N(R}_{41}\text{)—}$. R_{41} expresses a

hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, a halo alkyl group, or $-\text{OSO}_2-\text{R}_{42}$ here. R_{42} expresses an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl group, or camphor residue.

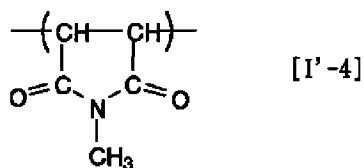
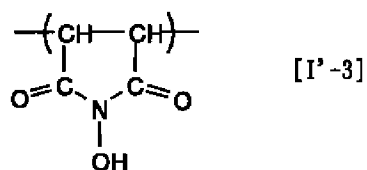
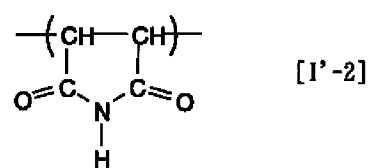
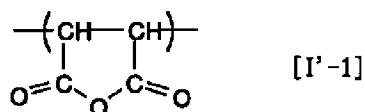
[0207]As an alkyl group in the above-mentioned R_{41} and R_{42} , Straight chain shape of 1–10 carbon numbers or a branched state alkyl group is preferred, and is straight chain shape of 1–6 carbon numbers, or a branched state alkyl group more preferably, They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a sec-butyl group, and t-butyl group preferably. As a halo alkyl group in the above-mentioned R_{41} and R_{42} , a trifluoromethyl group, a nano fluorobutyl group, a pentadeca fluorooctyl group, a trichloromethyl group, etc. can be mentioned. As a cycloalkyl group in the above-mentioned R_{42} , a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a cyclooctyl group, etc. can be mentioned.

[0208]An alkyl group as R_{41} and R_{42} and a halo alkyl group, a cycloalkyl group as R_{42} , or camphor residue may have a substituent. As such a substituent, for example A hydroxyl group, a carboxyl group, a cyano group, A halogen atom (for example, a chlorine atom, a bromine atom, a fluorine matter atom, iodine atom), an alkoxy group (desirable — the carbon numbers 1–4, for example, a methoxy group, and an ethoxy basis.) Acyl groups (preferably the carbon numbers 2–5, for example, a formyl group, an acetyl group, etc.), such as a propoxy group and a butoxy group, an acyloxy group, preferably the carbon numbers 2–5, for example, an acetoxyl group, an aryl group, preferably the carbon numbers 6–14, for example, a phenyl group, etc. can be mentioned.

[0209]Although following [I'-1] – [I'-7] is mentioned as an example of a repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (VIII), this invention is not limited to these examples.

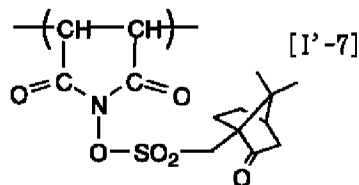
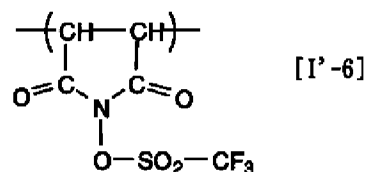
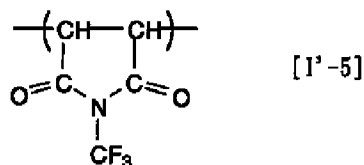
[0210]

[Formula 93]



[0211]

[Formula 94]



[0212] Acidolysis nature resin which is an ingredient in addition to the above-mentioned repeating unit (b) Dry etching resistance and standard developing solution fitness, Various repeating units can be contained in order to adjust substrate adhesion, a resist profile, the resolution that is the general required characteristic of resist further, heat resistance, sensitivity, etc.

[0213] Although the repeating unit equivalent to the following monomer can be mentioned as such a repeating unit, it is not limited to these. Performance, solubility [especially as opposed to (1) spreading solvent] which are required of acidolysis nature resin by this, (2) Fine adjustment of the adhesion to the substrate of film production nature (glass transition point), (3) alkali development property, (4) film **** (relative-degree-of-intimacy aqueosity and alkali solubility group selection), and (5) unexposed parts, (6) dry etching resistance, etc. is attained. The compound etc. which have one addition condensation nature unsaturated bond chosen, for example from acrylic ester, methacrylic acid ester, acrylamide, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, and vinyl ester as such a monomer can be mentioned.

[0214] Specifically, the following monomers can be mentioned.

Acrylic ester (a carbon number of an alkyl group is alkyl acrylate of 1-10 preferably) : Methyl acrylate, Ethyl acrylate, acrylic acid propyl, acrylic acid amyl, acrylic acid cyclohexyl, Acrylic acid ethylhexyl, acrylic acid octyl, acrylic acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2,2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxypentyl acrylate, trimethylolpropane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, etc.

[0215] Methacrylic acid ester (a carbon number of an alkyl group is alkylmethacrylate of 1-10 preferably) : Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, Amyl methacrylate, hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, Benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, 5-hydroxypentyl methacrylate, 2,2-dimethyl- 3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylolpropanemono- methacrylate, pentaerythritol mono- methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, etc.

[0216] Acrylamide: Acrylamide, N-alkyl acrylamide (the carbon numbers 1-10 as an alkyl group) For example,

a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, t-butyl group, there are a heptyl group, an octyl group, a cyclohexyl group, a hydroxyethyl group, etc. N,N-dialkyl acrylamide (the carbon numbers 1–10 as an alkyl group) For example, N-hydroxyethyl N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl N-acetylacrylamide, etc. with a methyl group, an ethyl group, a butyl group, an isobutyl group, an ethylhexyl group, a cyclohexyl group, etc.

[0217]Methacrylamide: Methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (the carbon numbers 1–10 as an alkyl group) For example, a methyl group, an ethyl group, t-butyl group, an ethylhexyl group, a hydroxyethyl group, N,N-dialkyl methacrylamide (as an alkyl group, there are an ethyl group, a propyl group, a butyl group, etc.), N-hydroxyethyl N-methylmethacrylamide, etc. with a cyclohexyl group etc.

[0218]Allyl compound: Allyl ester (for example, allyl acetate, allyl caproate, caprylic acid allyl, lauric acid allyl, pulmitic acid allyl, stearic acid allyl, allyl benzoate, aceto allyl acetate, lactic acid allyl, etc.), allyloxy ethanol, etc.

[0219]vinyl ether: — alkyl vinyl ether (for example, hexylvinyl ether.) Octylvinyl ether, decylvinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl-vinyl-ether and ethoxyethylvinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, 1-methyl-2,2-dimethylpropylvinyl ether, 2-ethylbutylvinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, butylamino ethyl vinyl ether, benzylvinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc.

[0220]Vinyl ester : Vinyl butyrate, vinyliso butyrate, vinyl trimethyl acetate, Vinyldiethyl acetate, a BINIRUBA rate, vinyl caproate, Vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinylbutoxy acetate, vinylacetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinylcyclohexyl carboxylate, etc.

[0221]Itaconic-acid dialkyls: Dimethyl itaconate, itaconic acid diethyl, dibutyl itaconate, etc. Dialkyl ester or monoalkyl ester species of boletic acid; dibutylfumarate etc.

[0222]In addition, crotonic acid, itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc.

[0223]In addition, copolymerization may be carried out as long as it is an unsaturated compound of a monomer equivalent to the above-mentioned various repeating units, and copolymerizable addition condensation nature.

[0224]In acidolysis nature resin, a content mole ratio of each repeating unit is suitably set up, in order to adjust the dry etching resistance of resist, standard developing solution fitness and substrate adhesion, a resist profile, resolution that is the general requirements of resist further, heat resistance, sensitivity, etc.

[0225]The following are mentioned as a desirable mode of acidolysis nature resin of this invention.

- (1) A thing containing a repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon expressed with above-mentioned general formula (pI) – (pVI) (side chain type)
- (2) in a thing (main chain type) containing a repeating unit expressed with a general formula (II-AB), however (2) — for example, — the following are mentioned.
- (3) What (hybrid type) has a repeating unit, a maleic anhydride derivative, and (meta) acrylate structure which are expressed with a general formula (II-AB)

[0226]desirable [all the 30–70 mol% in a repeating unit of content of a repeating unit which has a substructure containing alicyclic hydrocarbon expressed with general formula (pI) – (pVI)] among acidolysis

nature resin — more — desirable — 35–65–mol % — it is 40–60–mol % still more preferably. desirable [all the 10–60 mol% in a repeating unit of content of a repeating unit expressed with a general formula (II–AB)] among acidolysis nature resin — more — desirable — 15–55–mol % — it is 20–50–mol % still more preferably.

[0227]an account of the upper, although content in resin of a repeating unit based on a monomer of further copolymer component can also be suitably set up according to performance of desired resist, Less than 99 mol % is preferred to the total number of mols which a repeating unit which has a substructure which generally contains alicyclic hydrocarbon expressed with above–mentioned general formula (pI) – (pVI), and a repeating unit expressed with the above–mentioned general formula (II–AB) totaled, It is less than 80 mol % preferably [it is more desirable and] to a 90 mol % less or equal and a pan. As for a point of transparency to ArF light to resin, when a constituent of this invention is an object for ArF exposure, it is preferred not to have an aromatic group.

[0228]Acidolysis nature resin used for this invention is compoundable in accordance with a conventional method (for example, radical polymerization). For example, as the general synthesis method, are a package or monomer species are taught to a reaction vessel in the middle of a reaction, This if needed A reactional solvent, for example, a tetrahydrofuran, 1,4–dioxane, Ether, such as diisopropyl ether, and the ketone like methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone. After making it dissolve in an ester solvent like ethyl acetate, and a solvent which dissolves a constituent of this invention like the further below–mentioned propylene–glycol–monomethyl–ether acetate and being uniform, A polymerization is made to start using radical initiators (an azo initiator, peroxide, etc.) of heating and marketing if needed under inert gas atmospheres, such as nitrogen and argon. An initiator is added by an addition or division by request, after ending reaction, it supplies to a solvent and desired polymer is collected by methods, such as a granular material or solid recovery. Concentration of a reaction is 20 % of the weight or more, and is 40 % of the weight or more still more preferably 30% of the weight or more preferably. Reaction temperature is 10 ** – 150 **, and is 50–100 ** still more preferably 30 ** – 120 ** preferably.

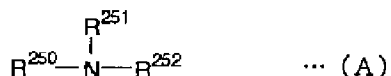
[0229]Weight average molecular weight of resin concerning this invention is 1,000–200,000 preferably as a polystyrene reduced property by the GPC method. Since development nature will deteriorate or viscosity will become very high if 200,000 is exceeded undesirably [so], since weight average molecular weight is seen [heat resistance or dry etching resistance degradation] by less than 1,000, a result which is not so preferred — film production nature deteriorates — is produced.

[0230]In a positive type photosensitive composition of this invention, as for loadings in the whole constituent of all the resin concerning this invention, 40 to 99.99 % of the weight is preferred among all the resist solid content, and they are 50 to 99.97 % of the weight more preferably.

[0231](c) An organic base nature compound can be used for a constituent of basic compound this invention. Since stability improvement at the time of preservation and line width change by PED decrease by this, it is desirable. A desirable organic base nature compound which can be used by this invention is a compound whose basicity is stronger than phenol. A nitrogen–containing basic compound is especially preferred. As desirable chemical environment, following formula (A) – (E) structure can be mentioned.

[0232]

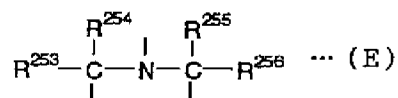
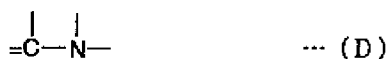
[Formula 95]



[0233] Here R^{250} , R^{251} , and R^{252} , It is the same or different and A hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1–12, an amino alkyl group of the carbon numbers 1–12, It is substitution or an unsubstituted aryl group of a hydroxyalkyl group of the carbon numbers 1–12, or the carbon numbers 6–20, and it may combine with each other and R^{251} and R^{252} may form a ring here.

[0234]

[Formula 96]



[0235] (Among a formula, R^{253} , R^{254} , R^{255} , and R^{256} are the same or different, and show the alkyl group of the carbon numbers 1–6)

[0236] A desirable compound is a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a nitrogen containing cyclic compound or a monad. As a nitrogen containing cyclic compound, it is more preferred that it is polycyclic structure. As a desirable example of a nitrogen content polycyclic ring compound, the compound expressed with a following general formula (F) is mentioned.

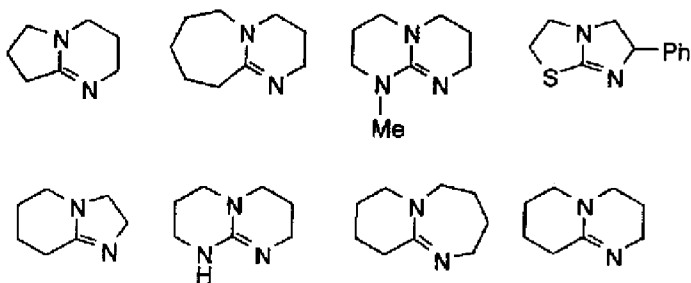
[0237]

[Formula 97]

[0238] Among the above-mentioned formula (F), Y and Z are the same or different, and express a straight chain, branching, or an annular alkylene group. These alkylene groups may contain the hetero atom and may be replaced. Here, as a hetero atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, and an oxygen atom are mentioned. As an alkylene group, the thing of the carbon numbers 2–10 is preferred, and is a thing of the carbon numbers 2–5 more preferably. As a substituent of an alkylene group, a halogen atom and a halogenation alkyl group besides the alkyl group of 1–6 carbon numbers, an aryl group, and an alkenyl group is mentioned. The compound shown below is mentioned as an example of the compound shown by a general formula (F).

[0239]

[Formula 98]



[0240]Also in the above, it is 1 and 8-diazabicyclo. [5.4.0]Undec-7-ene, 1, 5-diazabicyclo [4.3.0]Especially non-5-ene is preferred.

[0241] It is a compound which has especially a compound or an alkylamino group including both ring structures containing an amino group and a nitrogen atom which are not replaced [substitution or] preferably as a nitrogen-containing basic compound which has two or more nitrogen atoms of different chemical environment in a monad. As a desirable example, aminopyridine which is not replaced [guanidine which is not replaced / substitution or /, substitution, or], Aminopyrrolidine which is not replaced [amino alkyl pyridine which is not replaced / substitution or / substitution or], inda which is not replaced [substitution or] — a pyrazole which is not replaced [sol, substitution, or]. Pyrimidine which is not replaced [pyrazine which is not replaced / substitution or /, substitution or], Amino alkyl morpholine etc. which is not replaced [amino morpholine which is not replaced / a piperazine which is not replaced / pyrazoline which is not replaced / imidazoline which is not replaced / a pudding which is not replaced / substitution or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or /, substitution, or] are mentioned. Desirable substituents are an amino group, an amino alkyl group, an alkylamino group, an amino aryl group, an arylamino group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy group, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0242]As a desirable compound, especially Guanidine, 1,1-dimethylguanidine, 1,1,3,3, - tetramethyl guanidine, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethylamino pyridine, 4-dimethylaminopyridine, 2-diethylamino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methylpyridine, 2-amino-4-methylpyridine, 2-amino-5-methylpyridine, 2-amino-6-methylpyridine, 3-aminoethyl pyridine, 4-aminoethyl pyridine, 3-aminopyrrolidine, A piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-piperidino piperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, a pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, a 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, Pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diaminopyrimidine, 4,6-dihydroxypyrimidine, 2-pyrazoline, 3-pyrazoline, N-amino morpholine, Although N-(2-aminoethyl) morpholine, trimethyl imidazole, triphenylimidazole, methyl di phenylimidazole, etc. are mentioned, it is not limited to this.

[0243] These nitrogen-containing basic compounds are independent, or are used together two or more sorts. The amount of nitrogen-containing basic compound used is usually 0.01 to 5 weight section preferably 0.001 to 10 weight section to positive type photoresist composition (except for solvent) 100 weight section. The above-mentioned effect is not acquired in less than 0.001 weight sections. On the other hand, when ten weight sections are exceeded, there is a tendency for the development nature of a fall of sensitivity or a non-exposed area to get worse.

[0244](d) A positive type photosensitive composition of organic solvent this invention, As a solvent which can be melted in a solvent which dissolves each above-mentioned ingredient, can be applied on a base material, and can be used, Ethylene dichloride, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, Gamma-butyrolactone, methyl ethyl ketone, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, toluene, ethyl acetate, Methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, pyruvic acid propyl, N.N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are preferred — these solvents — it is used, independent or mixing.

[0245]To a positive type photosensitive resin composition of surface-active agent this invention, it is preferred to contain a surface-active agent. Specifically Polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene cetyl ether and polyoxyethylene oleylether. Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonyl phenol ether. Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer. Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid ester species, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate, Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOPPUF301, EF303, EF352 (made in new Akita Chemicals), The megger fuck F171, F173, F176, F189, R08 (made by Dainippon Ink), Fluorochemical surfactants, such as Fluorad FC430, FC431 (made by Sumitomo 3M), Asahi guard AG710, the Sir chlorofluocarbon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, and SC106 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), Organosiloxane polymer KP341 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), an acrylic acid series or methacrylic acid series (**) polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoisha Fatty chemistry Industry), Troysol S-366 (made in Troy Chemical), etc. can be mentioned. Also in these surface-active agents, a fluorine system or a silicon system surface-active agent is preferred in respect of spreading nature and developing defect reduction as a (e) ingredient. It may add independently and these surface-active agents can also be added in some combination. An addition of a surface-active agent is 0.01 to 1 % of the weight preferably 0.01 to 2% of the weight to total solids in a constituent.

[0246](f) As a low molecular weight compound to which Tg (glass transition point) of a resist film to which Tg (glass transition point) of a resist film to form is changed, and which carries out low molecule compound formation is changed, although two kinds, a compound which raises Tg, and a compound to which Tg is reduced, can be considered, the whichever may be used. That is, it doubles with temperature to which Tg of a resist film to form wants to change, and can use properly to fall with a case where he wants to make it go up. Of course, in order to maintain the balance, two kinds, a low molecular weight compound to reduce and a low molecular weight compound to raise, may be used together. Since whether the low molecular weight compound raises Tg of a resist film or it is made to fall change with the resist films, it is not generally decided whether which low molecular weight compound makes it go up or it is made to fall. Therefore, these effects can be fulfilled by adding a low molecular weight compound generally known. That is, all low molecular weight compounds, such as a plasticizer generally known, a cross linking agent, an alkali

dissolution accelerator, a moisturizer, alcohol, and an acidolysis type compound, can be used. Of course, it is not limited to these examples, but anything may be used as long as it is a low molecular weight compound to which Tg of a resist film is changed. A molecular weight is 2,000 or less and a desirable low molecular weight compound is 1,000 or less more preferably.

[0247]A positive type photosensitive composition of << directions-for-use >> this invention dissolves the above-mentioned ingredient in a predetermined organic solvent, and it is applied and used for it on a predetermined base material as follows. That is, the above-mentioned positive type photosensitive composition is applied with suitable coating methods, such as a spinner and a coating machine, on a substrate (example: silicon / diacid-ized silicon covering) which is used for manufacture of a precision integrated circuit device. After spreading, it heats to a desired temperature and a resist film is formed. Subsequently, it exposes through a predetermined mask to a resist film, and negatives are developed after performing afterbaking processing. If it does in this way, a good resist pattern can be obtained. As exposing light, 250 nm or less is a far ultraviolet ray with a wavelength of 220 nm or less more preferably here. Specifically, a KrF excimer laser (248 nm), an ArF excimer laser (193 nm), F₂ excimer laser (157 nm), X-rays, an electron beam, etc. are mentioned.

[0248]In a developing process, a developing solution is used as follows. As a developing solution of a positive type photosensitive composition, sodium hydroxide, a potassium hydrate, Inorganic alkali, such as sodium carbonate, a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amines, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amines, such as secondary amines, such as di-n-butylamine, triethylamine, and methyldi ethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. Alkaline aqueous solutions, such as cyclic amines, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, pyrrole, and PIHERIJIN, can be used. Alcohols and a surface-active agent can also be used for the above-mentioned alkaline aqueous solution, carrying out adequate amount addition.

[0249]In this invention, after development, it heats to a temperature higher not less than 15 ** than afterbaking processing, and thermal flow processing is performed. As for cooking temperature in thermal flow processing, it is preferred to consider it as a temperature higher 15 ** – 70 ** than afterbaking processing (usually 90 ** – 130 **), and it is more preferred to consider it as a temperature higher 15 ** – 50 ** than afterbaking processing. As for thermal flow processing time, it is preferred that it shall be for [for / 15 seconds / –] 120 seconds, and it is more preferred that it shall be for [for / 30 seconds / –] 120 seconds, and it is preferred. [of especially a thing to do for / for / 60 seconds / – / 120 seconds] Thermal flow temperature control is easy for a positive type photosensitive composition of this invention by having a wide cooking temperature range like the above.

[0250]

[Example]Although an example illustrates this invention below, this invention is not restricted to these.

[0251]1. Example of synthetic example composition of resin (1) Composition of resin (1) (side chain type) 2-ethyl-2-adamantyl methacrylate and butyrolactone methacrylate were taught at 55/45 of a rate, it dissolved in methyl-ethyl-ketone/tetrahydrofuran =5/5, and solution 100mL of 20% of solids concentration was prepared. this solution — the Wako Pure Chem make V-65 — 2-mol% — in addition, this was dropped at methyl-ethyl-ketone 10mL heated at 60 ** over 4 hours under a nitrogen atmosphere. after the end of

dropping, and reaction mixture — 4-hour heating — again — V-65 — 1-mol% — it added and stirred for 4 hours. Reaction mixture was cooled to the room temperature after ending reaction, and resin (1) which is crystallization and the white powder which deposited was collected to the mixed solvent 3L of distilled water / ISO propyl alcohol =1/1. The polymer composition ratio for which it asked from C¹³NMR was 46/54. The weight average molecular weight of the standard polystyrene conversion searched for by GPC measurement was 10700.

[0252]Resin (2) – (18) was compounded by the same operation as the above-mentioned synthetic example (1). The composition ratio of above-mentioned resin (2) – (18) and a molecular weight are shown below. (The repeating units 1, 2, 3, and 4 are the turn from the left of a structural formula.)

[0253]

[Table 1]

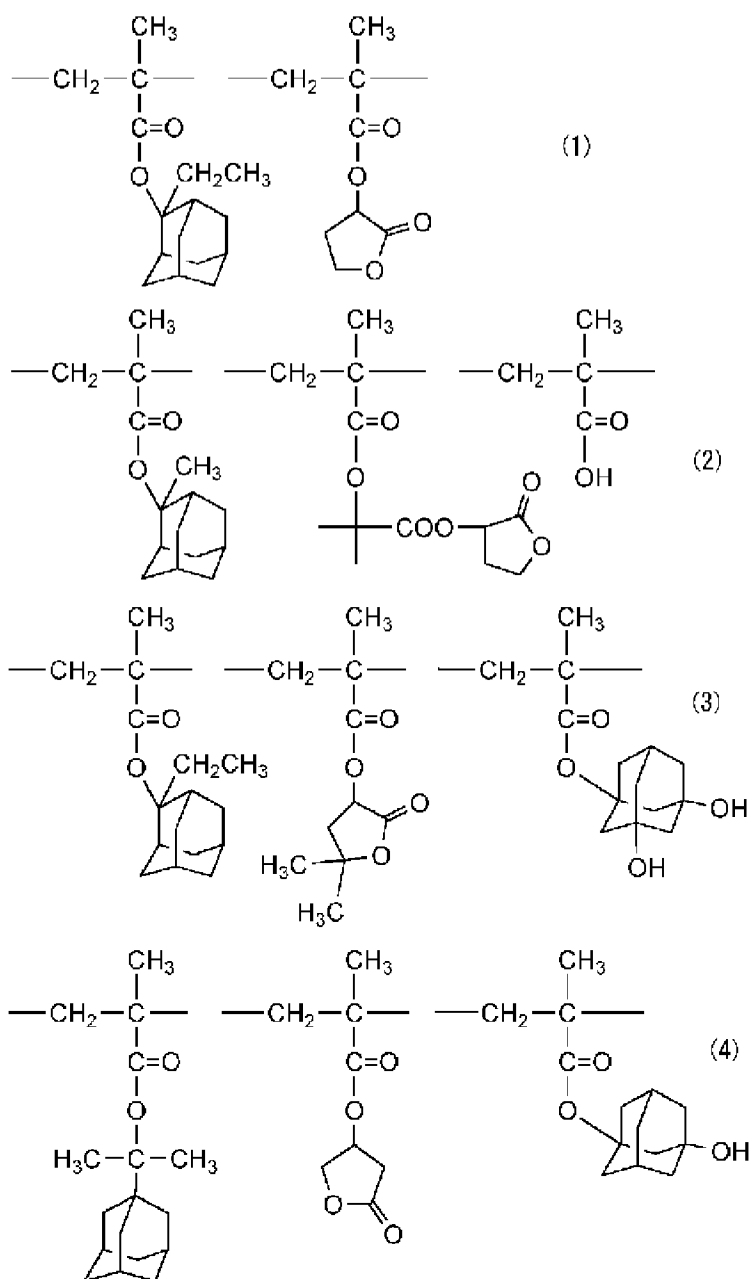
表 1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	53	40	7		13400
3	46	34	20		9400
4	42	31	27		8300
5	49	42	9		9900
6	42	30	28		10300
7	39	35	26		8900
8	46	22	30	2	12900
9	42	20	32	6	11600
10	46	42	12		9200
11	38	32	30		11300
12	42	18	38	2	13800
13	38	31	29	2	11100
14	50	31	19		11700
15	35	6	16	43	13200
16	50	20	20	10	11500
17	50	40	10		12300
18	40	10	40	10	11300

[0254]The structure of above-mentioned resin (1) – (18) is shown below.

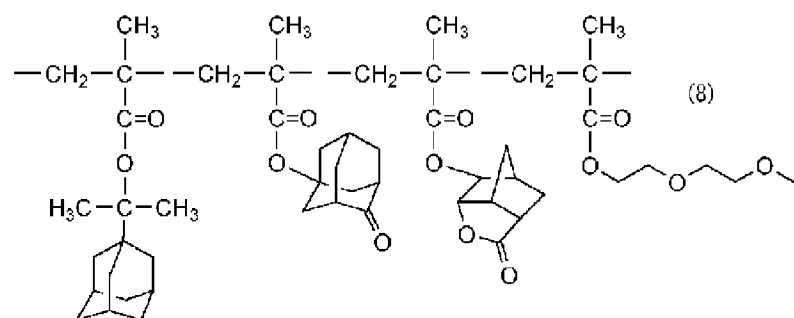
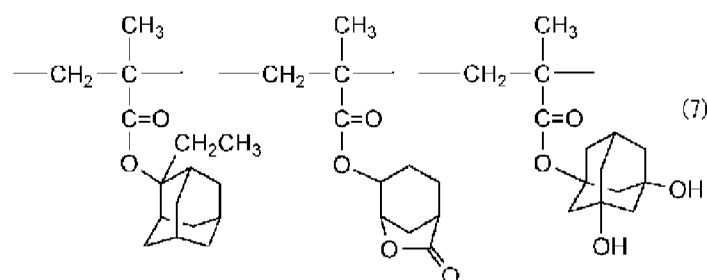
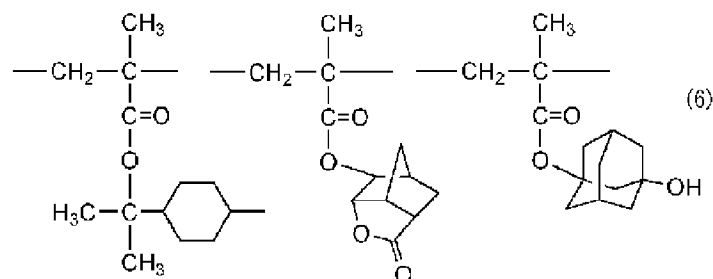
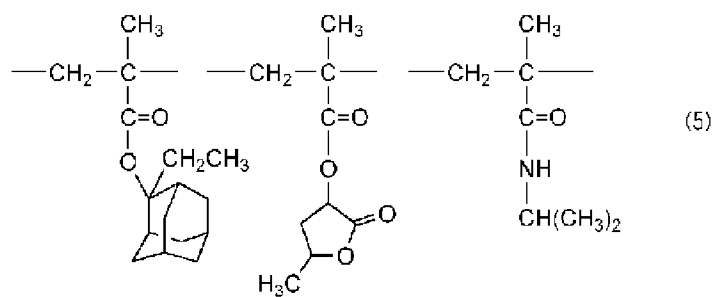
[0255]

[Formula 99]



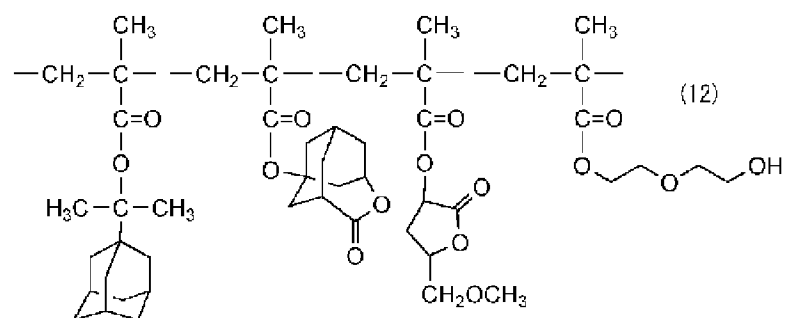
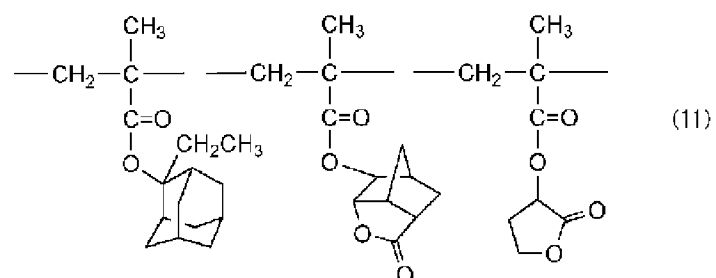
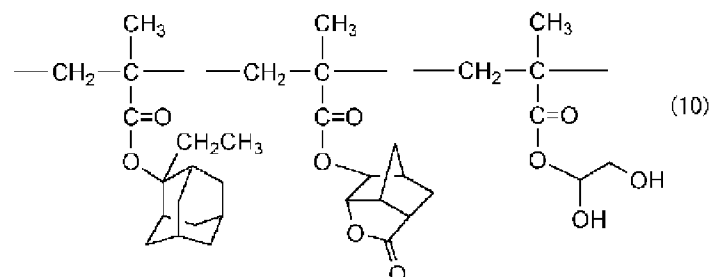
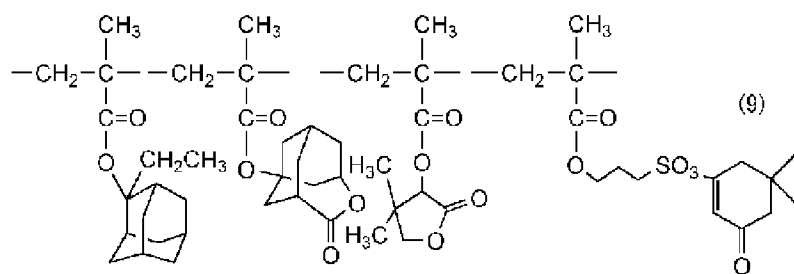
[0256]

[Formula 100]



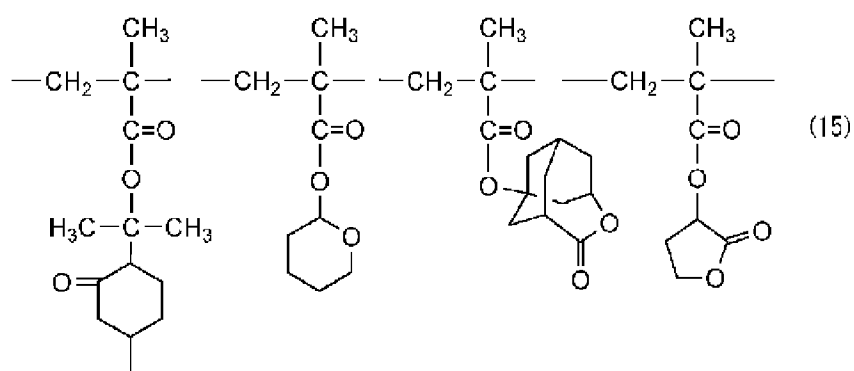
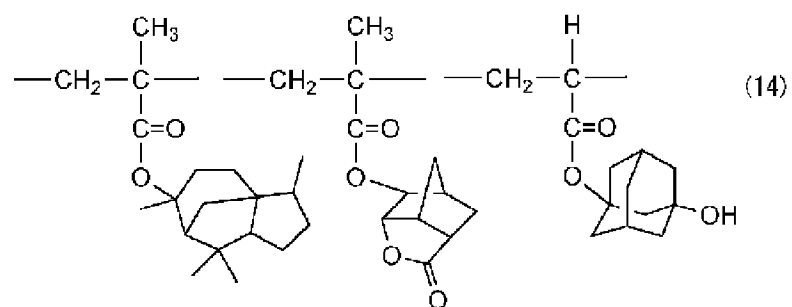
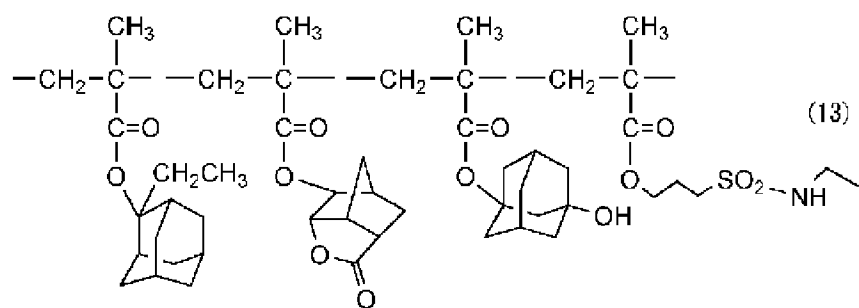
[0257]

[Formula 101]



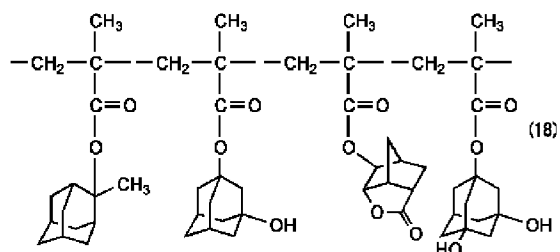
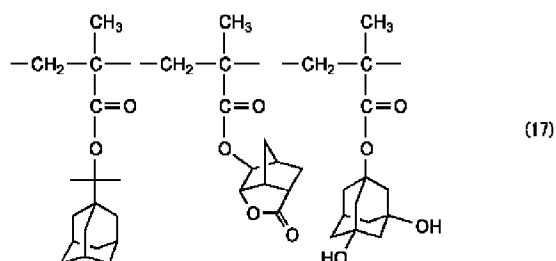
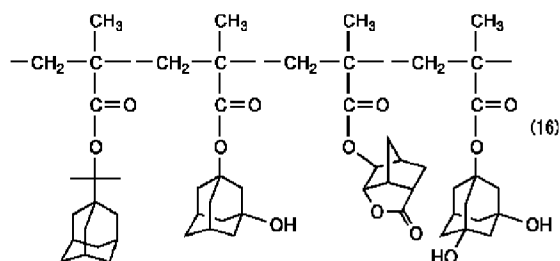
[0258]

[Formula 102]



[0259]

[Formula 103]



[0260]synthetic example (2) Composition (main chain type) of resin (19)

Norbornene carboxylic acid t butylester, norbornene carboxylic acid butyrolactone ester, a maleic anhydride (mole ratio 40/10/50), and THF (60 % of the weight of reaction temperature) were taught to the separable flask, and it heated at 60 ** under the nitrogen air current. the place in which reaction temperature was stabilized — the Wako Pure Chem radical initiator V-601 — 2-mol% — the reaction was made to start in addition It heated for 12 hours. After diluting the obtained reaction mixture with a tetrahydrofuran twice, it supplied to the mixed solution of hexane/isopropyl alcohol =1/1, and white powder was deposited. Filtration extraction of the depositing granular material was carried out, and resin (19) which is desiccation and an object was obtained. When the molecular weight analysis by GPC of the obtained resin (19) was tried, it was 8300 (weighted mean) in polystyrene conversion. It checked that the mole ratios of the norbornene carboxylic acid t butylester / norbornene carboxylic acid butyrolactone ester / maleic anhydride repeating unit of resin (1) were 42/8/50 from the NMR spectrum.

[0261]Resin (20) – (30) was hereafter compounded by the same method as a synthetic example (2). The composition ratio of above-mentioned resin (20) – (30) and a molecular weight are shown below. (The alicycle olefin units 1, 2, and 3 are the turn from the left of a structural formula.)

[0262]

[Table 2]

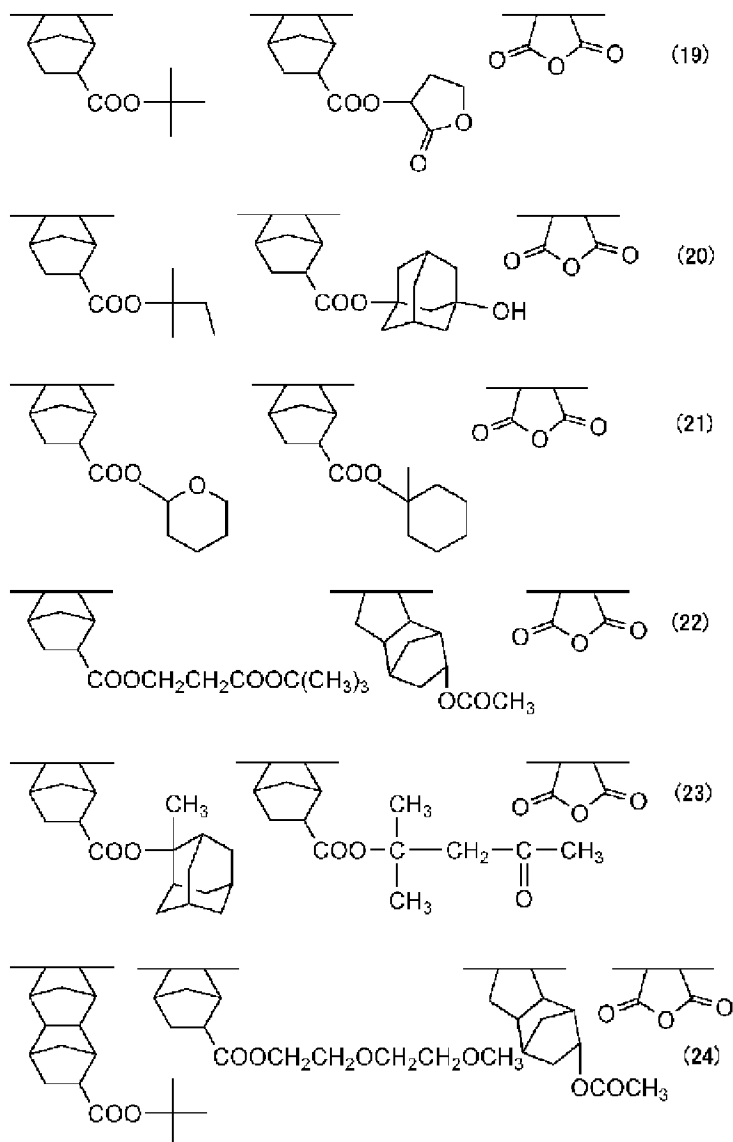
表2

樹脂	脂環オレフィン 単位 1(mol%)	脂環オレフィン 単位 2(mol%)	脂環オレフィン 単位 3(mol%)	無水マレイン酸 (mol%)	分子量
20	35	15		50	8200
21	20	30		50	8600
22	36	14		50	9100
23	31	19		50	7900
24	35	5	10	50	8300
25	33	17		50	8500
26	38	12		50	8900
27	31	6	13	50	8100
28	33	7	10	50	9100
29	40	10		50	9300
30	34	16		50	8800

[0263]The structure of above-mentioned resin (19) – (30) is shown below.

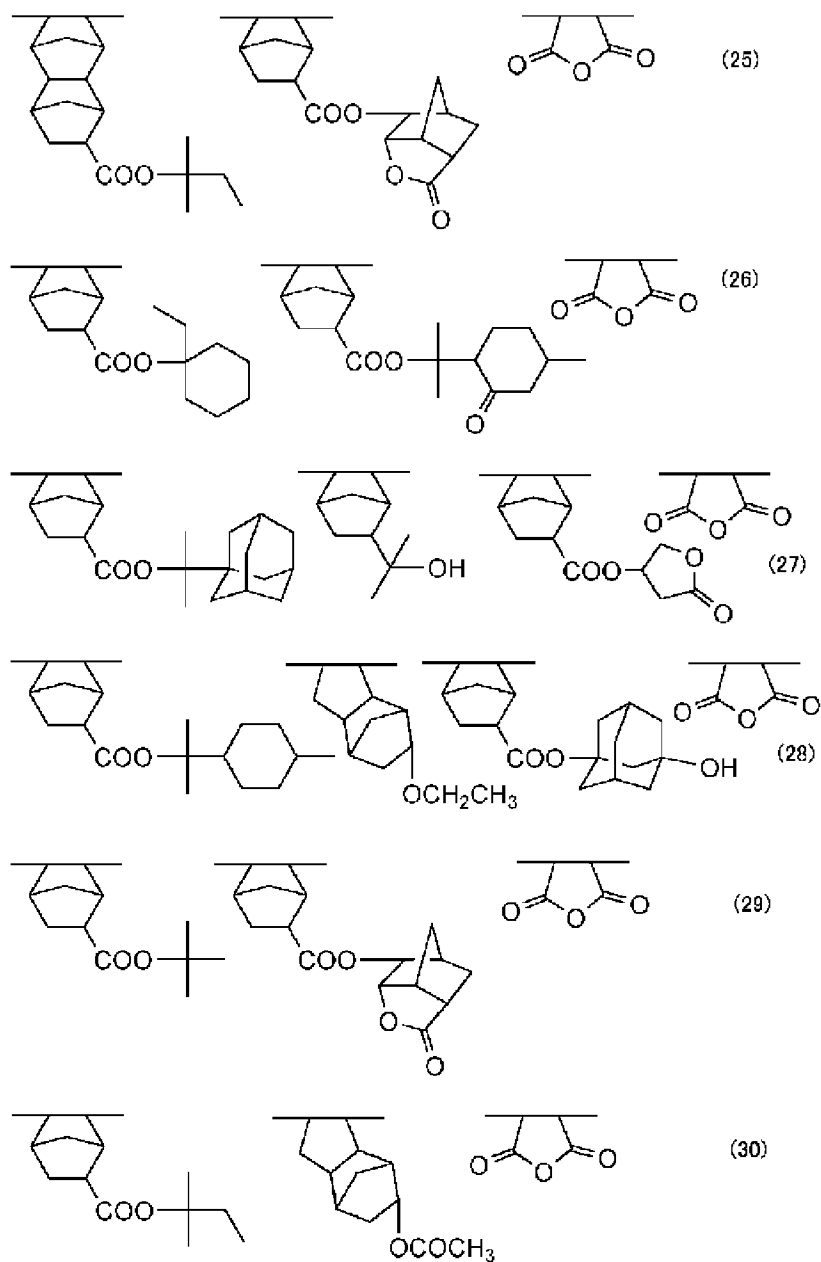
[0264]

[Formula 104]



[0265]

[Formula 105]



[0266]Synthetic example (3) Composition of resin (31) (hybrid type)

Norbornene, a maleic anhydride, t butyl acrylate, and 2-methylcyclohexyl 2-propylacrylate were taught to the reaction vessel by the mole ratio 35/35/20/10, it dissolved in the tetrahydrofuran, and the solution of 60% of solid content was prepared. This was heated at 65 ** under the nitrogen air current. the place in which reaction temperature was stabilized — the Wako Pure Chem radical initiator V-601 — 1-mol% — the reaction was made to start in addition After heating for 8 hours and diluting a reaction mixture with a tetrahydrofuran twice, it supplied to the hexane of the 5 time capacity of reaction mixed liquor, and white powder was deposited. Filtration extraction of the depositing granular material was carried out, this was dissolved in methyl ethyl ketone, and resin (31) which is separation, desiccation, and an object about the white powder which reprecipitated and deposited in hexane / t-butylmethyl ether =1/1 mixed solvent of 5

time capacity was obtained. When the molecular weight analysis by GPC of the obtained resin (31) was tried, it was 12100 (weighted mean) in polystyrene conversion. The presentations of resin (1) were 32/39/19/10 in the mole ratio from the NMR spectrum about the norbornene / maleic anhydride / t butyl acrylate / 2-methylcyclohexyl 2-propylacrylate of this invention.

[0267]Resin (32) – (44) was hereafter compounded by the same method as a synthetic example (3). The composition ratio of above-mentioned resin (32) – (44) and a molecular weight are shown below.

[0268]

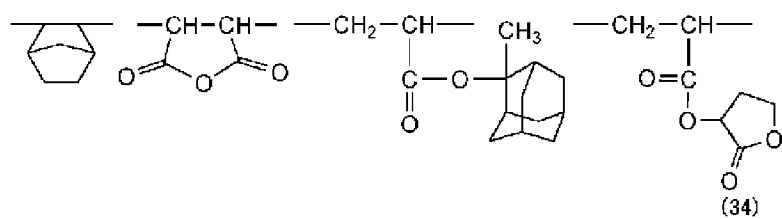
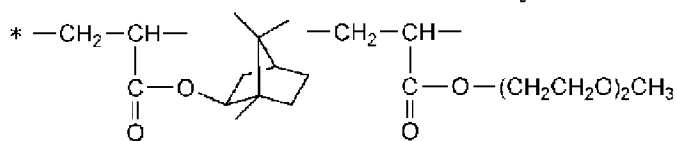
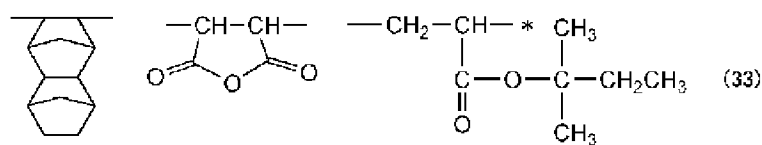
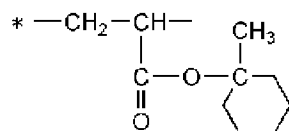
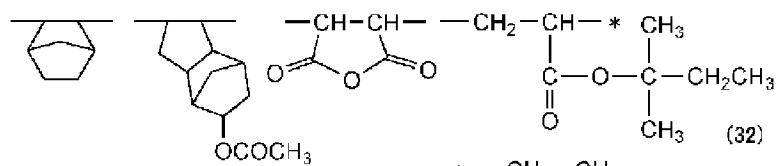
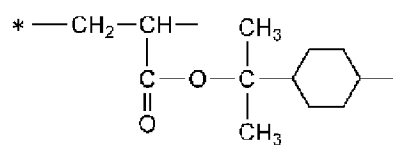
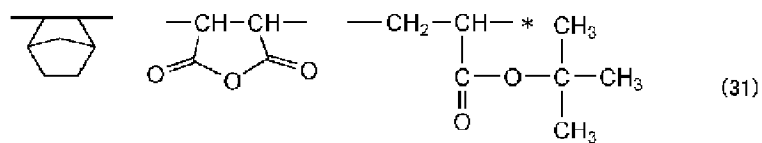
[Table 3]

樹脂	ノルボルネン類	酸無水物	(メタ)アクリレート	Mw
32	20/15	40	15/10	11900
33	32	37	20/8/3	10500
34	16	21	36/27	13900
35	15	22	34/29	12300
36	17	20	33/30	12400
37	18	24	32/26	13000
38	15	19	36/30	12700
39	15	20	29/10/28	13100
40	17	21	31/31	12800
41	18	17/3	30/32	13300
42	16	19	31/12/11/11	12600
43	20	22	58	14700
44	23	28	35/14	13300

[0269]The structure of above-mentioned resin (31) – (44) is shown below.

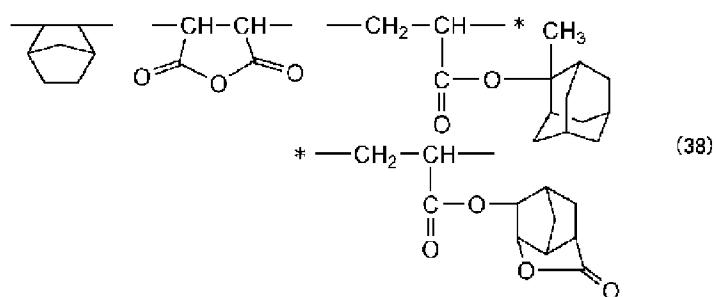
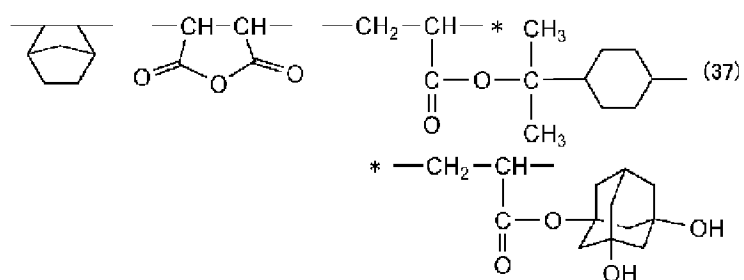
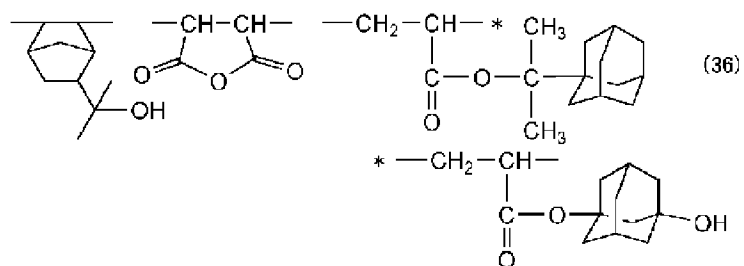
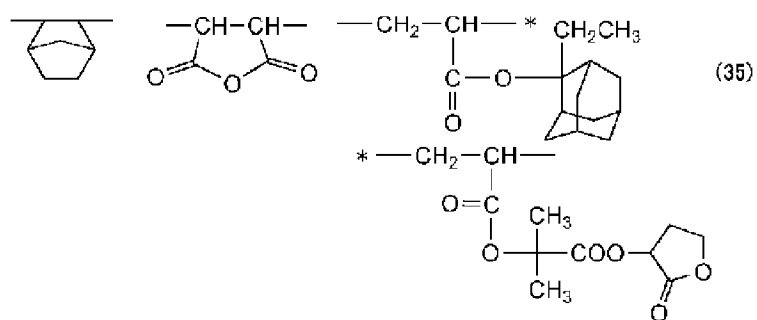
[0270]

[Formula 106]



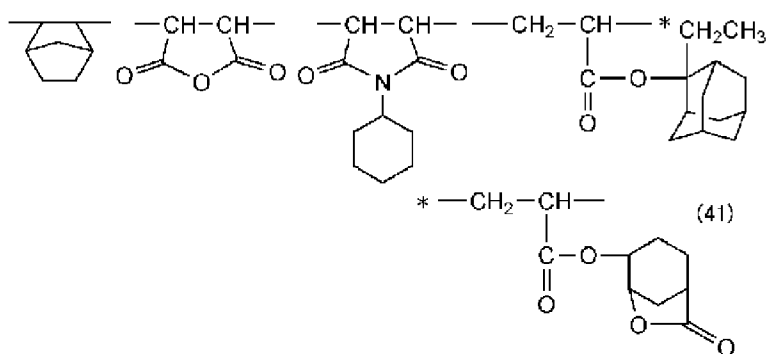
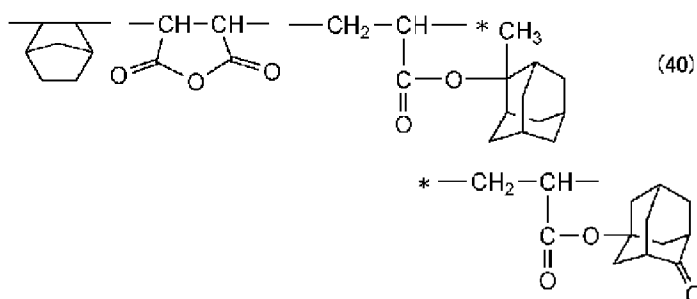
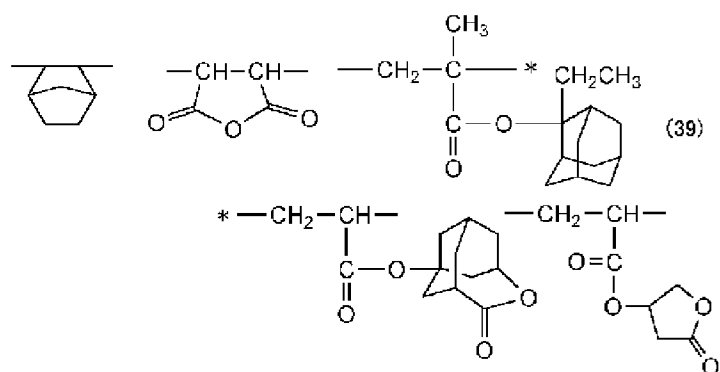
[0271]

[Formula 107]



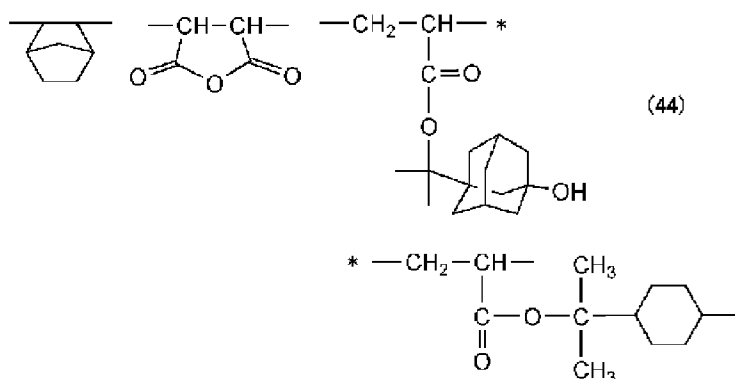
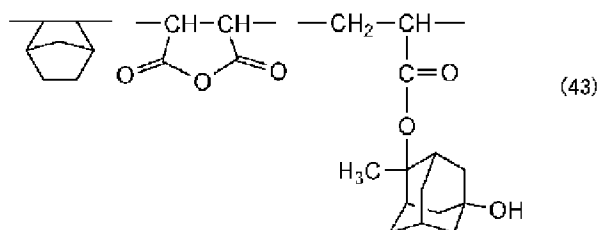
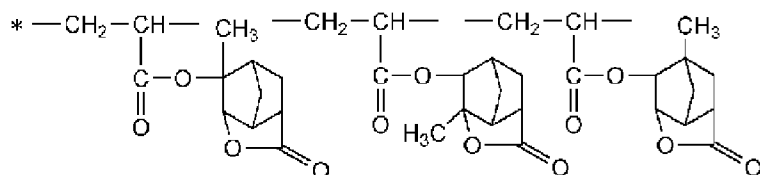
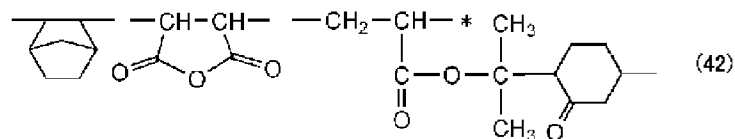
[0272]

[Formula 108]



[0273]

[Formula 109]



[0274]Synthetic example (4) Composition of resin (45) (hybrid type)

Norbornene carboxylic acid t butylester, a maleic anhydride, 2-methyl-2-adamantyl acrylate, Norbornene lactone acrylate was taught to the reaction vessel by the mole ratio 20/20/35/25, it dissolved in methyl-ethyl-ketone/tetrahydrofuran =1/1 solvent, and the solution of 60% of solid content was prepared. This was heated at 65 °C under the nitrogen air current. the place in which reaction temperature was stabilized — the Wako Pure Chem radical initiator V-601 — 3-mol% — the reaction was made to start in addition After heating for 12 hours, the reaction mixture was thrown into 5-times the amount hexane, and white powder was deposited. the depositing granular material was again dissolved in methyl-ethyl-ketone/tetrahydrofuran =1/1 solvent, it supplied to hexane / methyl tBu ether 5-times the amount, white powder was deposited, and filtration picking appearance was carried out. This work was repeated again and resin (45) which is desiccation and an object was obtained. When the molecular weight analysis (RI analysis) by GPC of the obtained resin (45) was tried, the quantity of 11600 (weighted mean) and a residual monomer was 0.4% in polystyrene conversion. The presentations of resin (1) were 18/23/34/25 in the mole ratio from the NMR spectrum about the norbornene / maleic anhydride / 2-methyl-2-adamantyl acrylate / norbornene lactone acrylate of this invention.

[0275]Resin (46) – (69) was hereafter compounded by the same method as a synthetic example (4). The composition ratio of above-mentioned resin (46) – (69) and a molecular weight are shown below.

[0276]

[Table 4]

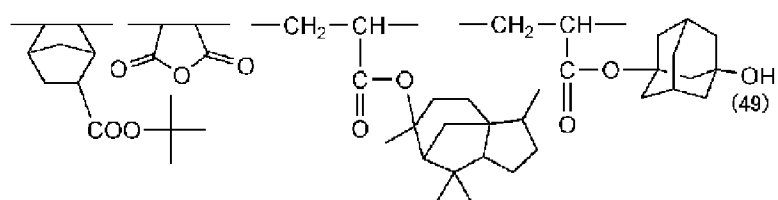
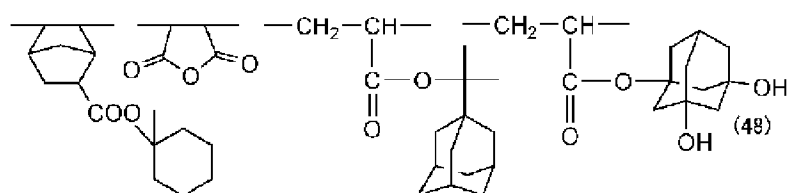
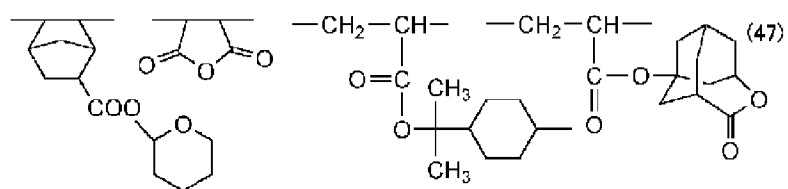
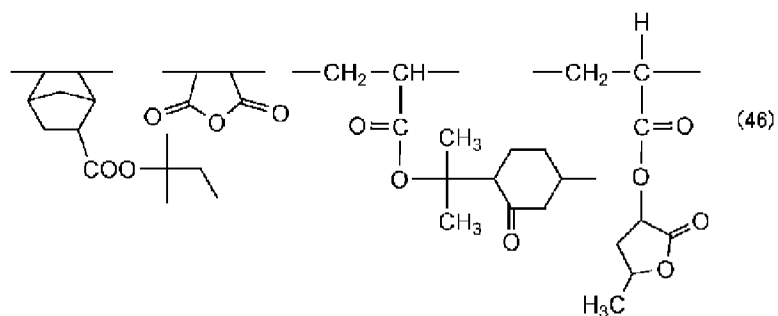
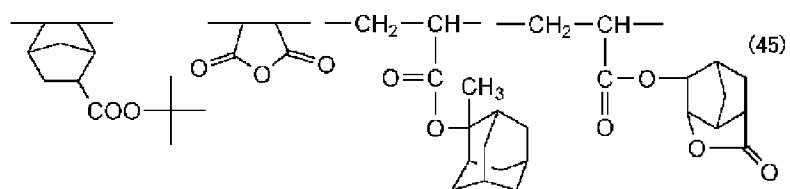
表4

樹脂	脂環オレフィン	一般式(Ⅲ)モノマー (無水物等)	アクリルモノマー	Mw
46	24	29	31/16	12300
47	21	28	32/29	11100
48	22	27	28/23	11300
49	27	31	24/18	10700
50	32	38	20/10	9700
51	31	35	21/13	9200
52	29	35	20/16	8900
53	35	39	23/3	8700
54	28	36	22/14	10600
55	28/8	44	20	9100
56	30/6	42	22	7700
57	46	47/3	4	6300
58	37/6	48	9	6800
59	34/10	51	5	7400
60	41	43	10/6	6700
61	39	42	11/8	8800
62	36	42	10/12	9300
63	39	43	14/4	9800
64	38	42	15/5	9300
65	24	27	25/24	12600
66	19	24	40/17	9500
67	29	32	34/5	10400
68	20	25	26/5/24	13400
69	16	24	32/24/4	12700

[0277]The structure of above-mentioned resin (45) – (69) is shown below.

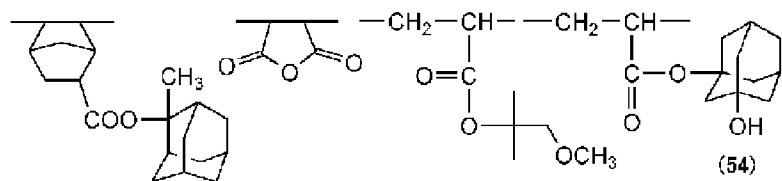
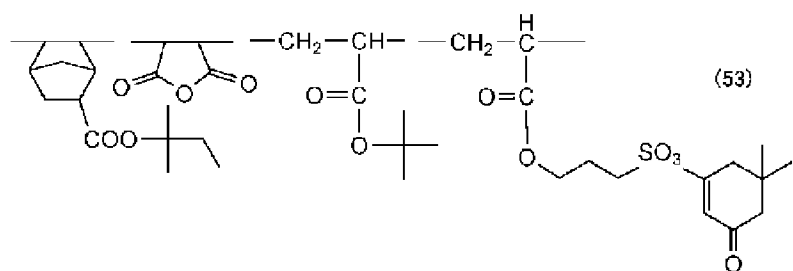
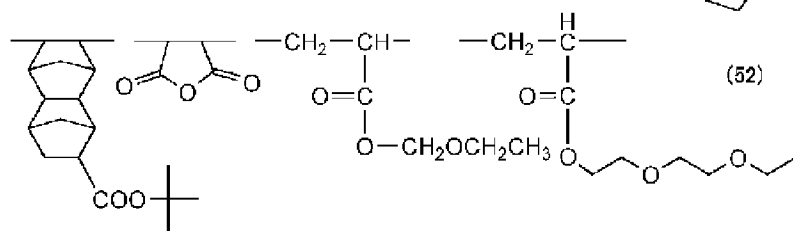
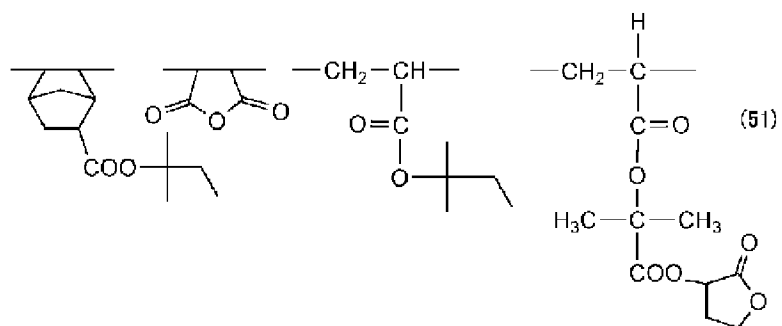
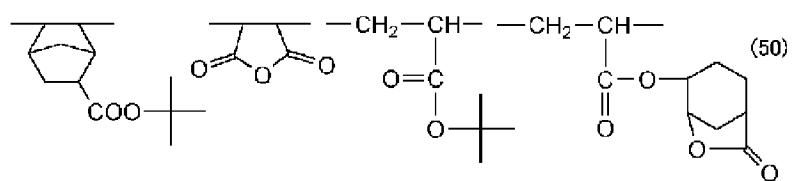
[0278]

[Formula 110]



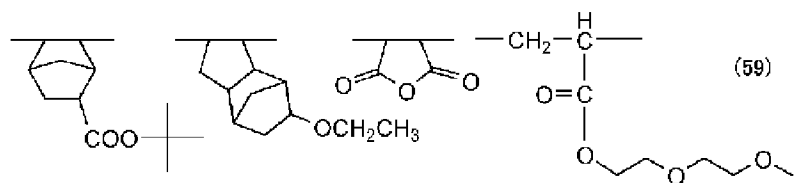
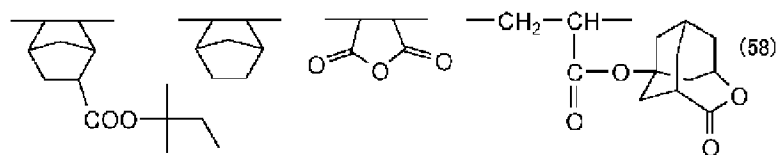
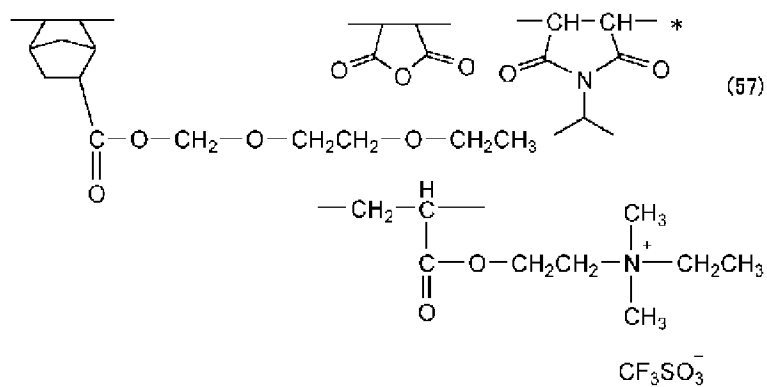
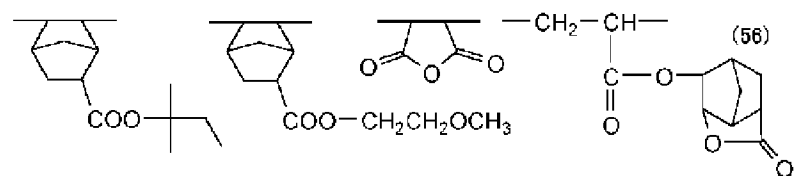
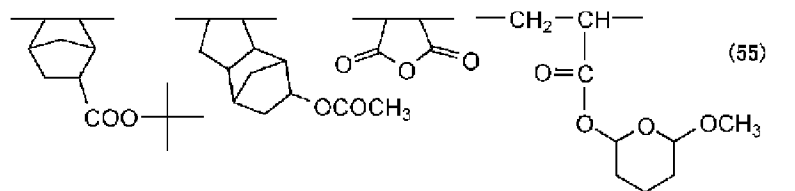
[0279]

[Formula 111]



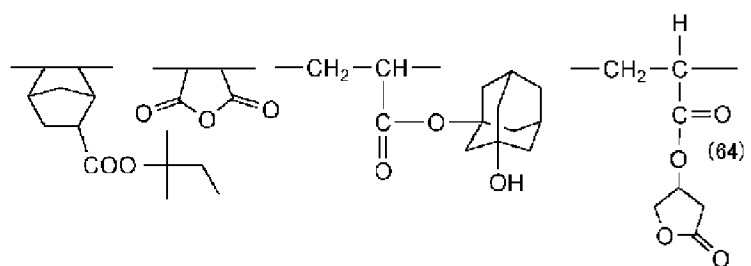
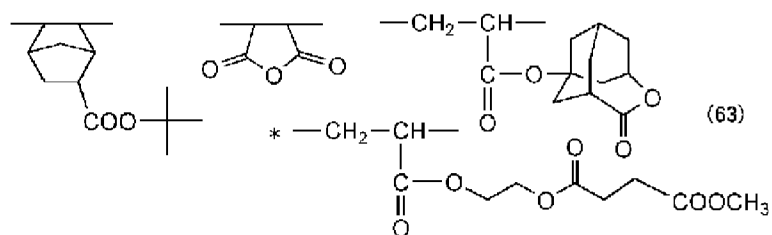
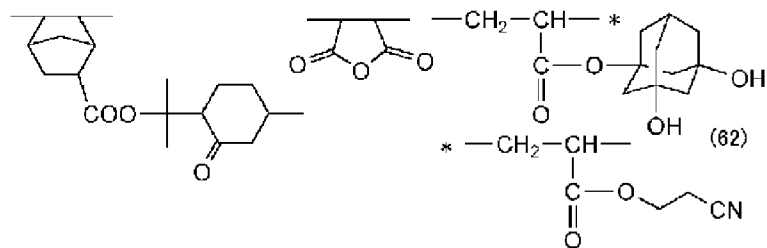
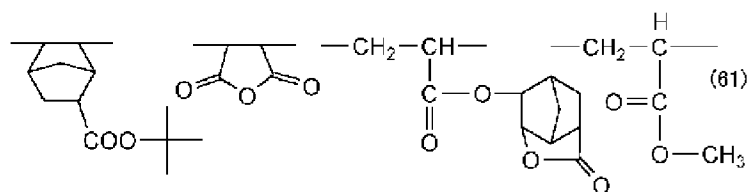
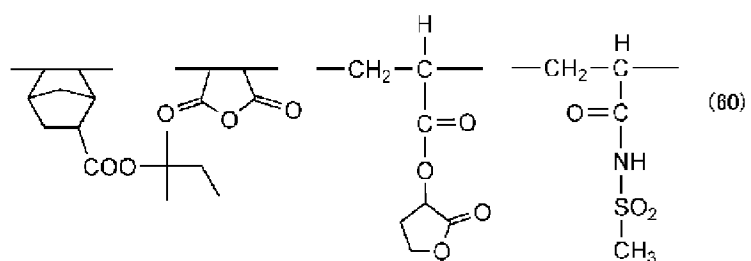
[0280]

[Formula 112]



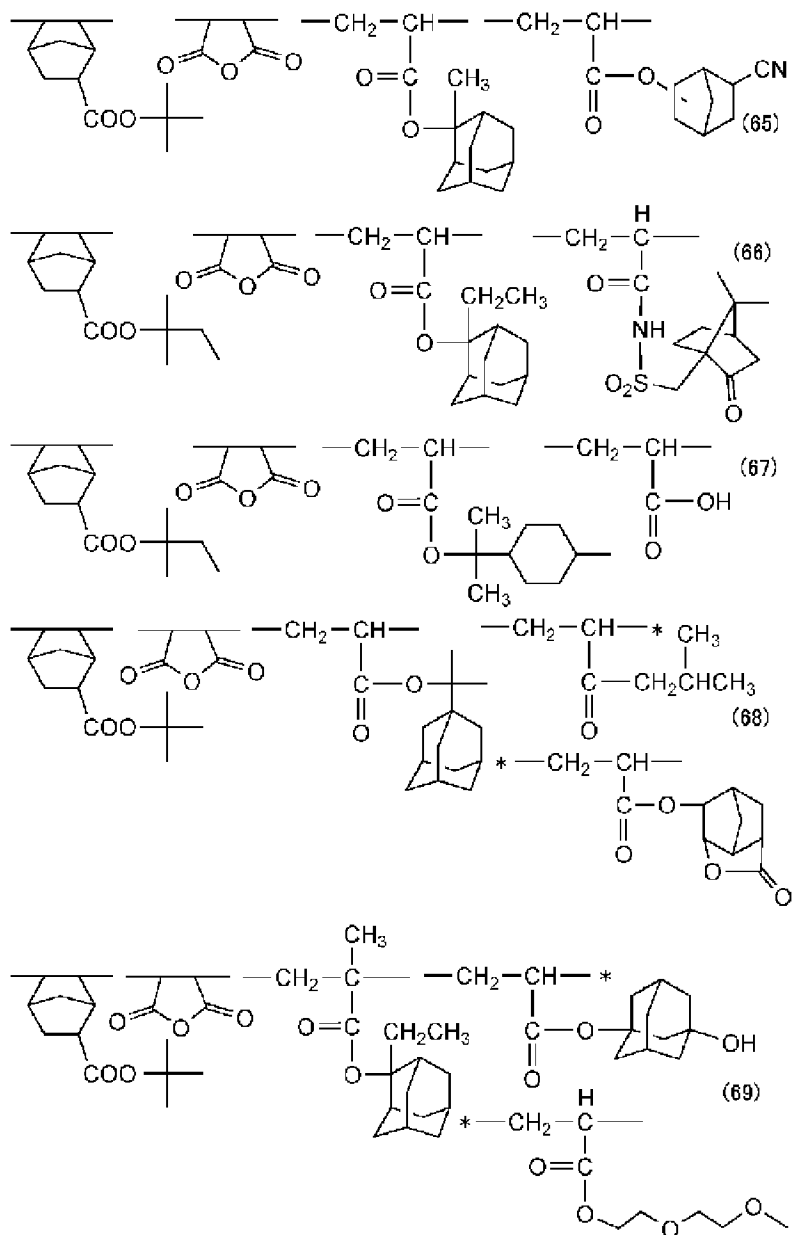
[0281]

[Formula 113]



[0282]

[Formula 114]



[0283]2. Examples 1–69 and comparative example 1 [Preparation and evaluation of a photosensitive composition] As Examples 1–69, each raw material shown in the following tables 5–8 was dissolved in PGMEA(propylene-glycol-monomethyl-ether acetate)25g, it filtered with a 0.2-micrometer filter, and the resist solution was created. As for 0.07 g and a basic compound (c), acidolysis nature resin (b) was [amount of each raw material used / 3.4 g and photo-oxide generating agent (a) / 1.5 g and the surface-active agent (e) of 0.0035 g and a low molecular weight compound (f)] 100 ppm (as opposed to solid content). As the comparative example 1, it is a copolymer of the mole ratios 35/65 of 4-[1-(ethoxy) ethoxy] styrene and 4-hydroxystyrene. 96.7 weight sections, Triphenylsulfonium triflate Three weight sections, tributylamine 0.3 weight section and the 20-% of the weight PGMEA solution which blended the 100 ppm (as opposed to solid content) following (E-1) were prepared, and the resist solution was created like the above. Using the spin coater, this resist solution was applied on the silicon wafer, was dried with the vacuum absorption type hot plate for 130 ** and 60 seconds, and the resist film of 0.8 micrometer of thickness was obtained.

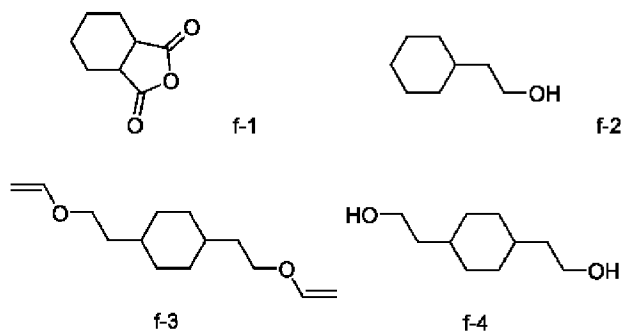
[0284]Each raw material in Table 5–8 is as follows. As a surface-active agent (E-1), the megger fuck R08

(made by Dainippon Ink) was used. As a surface-active agent (E-2), Troysol S-366 (product made from TOROIKEMI Frog) was used. 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-ene and "DMAP" show 4-N,N-dimethylamino pyridine, "DPA" shows diisopropylaniline, and, as for "DBN" used as a basic compound (c), "TBA" shows tributylamine.

[0285]The following compound was used as a low molecular weight compound (f).

[0286]

[Formula 115]



[0287]

[Table 5]

表 5

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 1	(1)	Z 3 3	DPA	E-1	f-1
実施例 2	(2)	Z 3 3	DPA	E-1	f-2
実施例 3	(3)	Z 3 4	DPA	E-1	f-3
実施例 4	(4)	Z 3 3	DPA	E-1	f-4
実施例 5	(5)	Z 3 3	TBA	E-1	f-1
実施例 6	(6)	Z 1 3	TBA	E-1	f-2
実施例 7	(7)	Z 1 3	TBA	E-1	f-3
実施例 8	(8)	Z 1 4	TBA	E-1	f-4
実施例 9	(9)	Z 1 4	TBA	E-1	f-1
実施例 10	(10)	Z 1 6	DBN	E-1	f-2
実施例 11	(11)	Z 5	DBN	E-1	f-3
実施例 12	(12)	Z 6	DBN	E-1	f-4
実施例 13	(13)	Z 3 3	DBN	E-1	f-1
実施例 14	(14)	Z 2	DBN	E-1	f-1
実施例 15	(15)	Z 2	DMAP	E-1	f-1
実施例 16	(16)	Z 2	DMAP	E-1	f-1
実施例 17	(17)	Z 1	DPA	E-1	f-2
実施例 18	(18)	Z 1 0	DPA	E-1	f-2
実施例 19	(19)	Z 1 0	TBA	E-1	f-2
実施例 20	(20)	Z 9	TBA	E-1	f-2

[0288]

[Table 6]

表 6

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 21	(21)	Z33	TBA	E-2	f-2
実施例 22	(22)	Z33	DPA	E-2	f-2
実施例 23	(23)	Z33	DMAP	E-2	f-3
実施例 24	(24)	Z33	DMAP	E-2	f-3
実施例 25	(25)	Z34	DMAP	E-2	f-3
実施例 26	(26)	Z34	DMAP	E-2	f-3
実施例 27	(27)	Z34	TBA	E-2	f-4
実施例 28	(28)	Z3	TBA	E-2	f-4
実施例 29	(29)	Z3	TBA	E-2	f-4
実施例 30	(30)	Z3	DMAP	E-2	f-4
実施例 31	(31)	Z3	DPA	E-2	f-1
実施例 32	(32)	Z3	DPA	E-2	f-2
実施例 33	(33)	Z6	DPA	E-2	f-3
実施例 34	(34)	Z6	TBA	E-2	f-4
実施例 35	(35)	Z6	TBA	E-2	f-1
実施例 36	(36)	Z33/Z6 (1/1)	TBA	E-2	f-2
実施例 37	(37)	Z33	TBA	E-2	f-3
実施例 38	(38)	Z5	TBA	E-2	f-4
実施例 39	(39)	Z6	TBA	E-2	f-1
実施例 40	(40)	Z3	TBA	E-2	f-1

[0289]

[Table 7]

表 7

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 41	(41)	Z1	DPA	E-1	なし
実施例 42	(42)	Z1	DPA	E-1	なし
実施例 43	(43)	Z3	DPA	E-1	なし
実施例 44	(44)	Z3	DPA	E-1	なし
実施例 45	(45)	Z3	DPA	E-1	なし
実施例 46	(46)	Z6	DMAP	E-1	なし
実施例 47	(47)	Z33	DMAP	E-1	なし
実施例 48	(48)	Z30	DMAP	E-1	なし
実施例 49	(49)	Z35	TBA	E-1	なし
実施例 50	(50)	Z31	TBA	E-1	なし
実施例 51	(51)	Z40	TBA	E-2	なし
実施例 52	(52)	Z33/Z26 (1/1)	DPA/DMAP (1/1)	E-2	なし
実施例 53	(53)	Z33/Z26 (1/1)	DPA/DMAP (1/1)	E-1/E-2 (1/1)	なし
実施例 54	(54)	Z33/Z22 (1/1)	TBA/DPA (1/1)	E-1	なし
実施例 55	(55)	Z33/Z12 (2/1)	TBA	E-1	なし
実施例 56	(56)	Z3	DMAP	E-1	なし
実施例 57	(57)	Z1	DPA	E-1	なし
実施例 58	(58)	Z13	DPA	E-1	なし
実施例 59	(59)	Z5	DMAP	E-1	なし
実施例 60	(60)	Z10	TBA	E-1	なし

[0290]

[Table 8]

表 8

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 61	(61)	Z2	DPA	E-1	なし
実施例 62	(62)	Z5	DPA	E-1	なし
実施例 63	(63)	Z2/Z5 (1/1)	DPA	E-1	なし
実施例 64	(64)	Z33/Z29 (1/1)	DMAP	E-1	なし
実施例 65	(65)	Z14/Z26 (1/1)	TBA/DPA (1/1)	E-1	なし
実施例 66	(66)	Z33	DMAP	E-1	なし
実施例 67	(67)	Z13	DPA	E-1	なし
実施例 68	(68)	Z5	DPA	E-1	なし
実施例 69	(69)	Z4	DMAP	E-1	なし

[0291]It exposed by using a 193nmArF excimer laser stepper (NA=0.60) for this resist film. An after-exposure 130 ** hot plate performed heating for 60 seconds, and it was promptly immersed for 60 seconds in 0.26N tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution, and rinsed and dried with water for 30 seconds. A 160 ** hot plate performed heating for the silicon wafer for 60 seconds. Thus, the pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and the performance of resist was evaluated. The result is shown in Tables 9-12.

[0292]Resolution shows the resolution which reached the 0.15-micrometer hole in the light exposure which reproduces the 0.18-micrometer mask pattern of a contact hole to 0.15 micrometer by thermal flow processing. The obtained resist pattern was observed by an optical microscope or SEM, and the profile was evaluated. The sufficiently usable pattern was made into O and the unusable pattern was made into x. About the developing defect, resist liquid was applied on a 6-inch wafer, the number of the foreign matters corresponding to the developing defect in that case was measured, O and few things were made into O and the number of developing defects made many things x for very few things.

[0293]

[Table 9]

表 9

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 1	0.12	◎	◎
実施例 2	0.12	◎	◎
実施例 3	0.12	◎	◎
実施例 4	0.12	◎	◎
実施例 5	0.12	◎	◎
実施例 6	0.12	◎	◎
実施例 7	0.12	◎	◎
実施例 8	0.115	◎	◎
実施例 9	0.12	◎	◎
実施例 10	0.12	◎	◎
実施例 11	0.115	◎	◎
実施例 12	0.12	◎	◎
実施例 13	0.12	◎	◎
実施例 14	0.12	◎	◎
実施例 15	0.12	◎	◎
実施例 16	0.115	◎	◎
実施例 17	0.12	◎	◎
実施例 18	0.12	◎	◎
実施例 19	0.12	◎	◎
実施例 20	0.12	◎	◎

[0294]

[Table 10]

表 10

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 2 1	0.12	◎	◎
実施例 2 2	0.12	◎	◎
実施例 2 3	0.12	◎	◎
実施例 2 4	0.12	◎	◎
実施例 2 5	0.115	◎	◎
実施例 2 6	0.12	◎	◎
実施例 2 7	0.12	◎	◎
実施例 2 8	0.12	◎	◎
実施例 2 9	0.12	◎	◎
実施例 3 0	0.12	◎	◎
実施例 3 1	0.12	◎	◎
実施例 3 2	0.12	◎	◎
実施例 3 3	0.115	◎	◎
実施例 3 4	0.12	◎	◎
実施例 3 5	0.12	◎	◎
実施例 3 6	0.12	◎	◎
実施例 3 7	0.12	◎	◎
実施例 3 8	0.12	◎	◎
実施例 3 9	0.12	◎	◎
実施例 4 0	0.12	◎	◎

[0295]

[Table 11]

表 11

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 4 1	0.12	◎	○
実施例 4 2	0.12	◎	○
実施例 4 3	0.12	◎	○
実施例 4 4	0.12	◎	○
実施例 4 5	0.12	◎	○
実施例 4 6	0.12	◎	○
実施例 4 7	0.12	◎	○
実施例 4 8	0.12	◎	○
実施例 4 9	0.125	◎	○
実施例 5 0	0.12	◎	○
実施例 5 1	0.125	◎	○
実施例 5 2	0.12	◎	○
実施例 5 3	0.12	◎	○
実施例 5 4	0.12	◎	○
実施例 5 5	0.125	◎	○
実施例 5 6	0.12	◎	○
実施例 5 7	0.12	◎	○
実施例 5 8	0.12	◎	○
実施例 5 9	0.12	◎	○
実施例 6 0	0.125	◎	○

[0296]

[Table 12]

表 12

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 6 1	0.12	◎	○
実施例 6 2	0.12	◎	○
実施例 6 3	0.12	◎	○
実施例 6 4	0.12	◎	○
実施例 6 5	0.12	◎	○
実施例 6 6	0.12	◎	○
実施例 6 7	0.125	◎	○
実施例 6 8	0.12	◎	○
実施例 6 9	0.12	◎	○
比較例 1	解像せず	—	—

[0297]It is clear from the result of Tables 9–12 the positive type photosensitive composition's of each example concerning this invention for beautiful shrink to happen and to have good marginal resolution, a profile, etc. after thermal flow heating with thermal flow heating.

[0298]

[Effect of the Invention]According to this invention, the chemical amplification type positive type photoresist composition which has thermal flow fitness is obtained, and a more detailed pattern can be realized.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-66626
(P2003-66626A)

(43) 公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/40	5 0 1	G 0 3 F 7/40	5 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1 2 H 0 9 6
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 7 1
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 90 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-261467(P2001-261467)

(22) 出願日 平成13年8月30日(2001.8.30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物及びサーマルフローパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 サーマルフロー適性を有するポジ型フォトレジスト組成物を提供し、より微細なパターンを実現する。

【解決手段】 (a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (b) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する樹脂を含有することを特徴とするサーマルフローパターン形成方式用ポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び (b) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするサーマルフローパターン形成方式用ポジ型感光性組成物。

【請求項 2】 更に、(c) 塩基性化合物及び (d) 有機溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】 更に、(e) シリコン系またはフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 4】 更に、(f) 形成するレジスト膜の T_g (ガラス転移点) を変化させる低分子化合物を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のポジ型感光性組成物を基板上に塗布し、所望の温度で加熱してレジスト膜を形成し、露光し、後加熱処理し、現像することにより、所望のパターンを形成した後、さらに後加熱処理の温度より 15℃以上高い温度をかけてパターンを変形させてパターンを微細化することを特徴とするサーマルフローパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線基板、液晶パネル等の製造用に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、半導体集積回路素子などを製造する場合、フォトレジストを使用して塗布、バイク、露光、バイク、現像によりパターン形成を実施する。ここで、さらなる微細化をはかるために、特にコンタクトホール用途としてサーマルフロー法が知られている。これは、一度得られたパターンを熱によって収縮変形させホール径を小さくするものである。これまで、この技術は i 線露光或いは KrF エキシマレーザ露光に限って実施されており、その他のアプリケーションへの展開は不可能と考えられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、新規なサーマルフロー適性を有するポジ型フォトレジスト組成物、特に ArF エキシマレーザ露光に適したポジ型フォトレジスト組成物を提供し、より微細なパターンを実現することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、化学増幅型フォトレジス

トにサーマルフロー処理を施すことによって、上記目的が達成されることを見出した。すなわち、本発明に係るポジ型感光性組成物は下記の構成である。

【0005】 (1) (a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び (b) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂を含有することを特徴とするサーマルフローパターン形成方式用ポジ型感光性組成物。

10 【0006】 (2) 更に、(c) 塩基性化合物及び (d) 有機溶剤を含むことを特徴とする (1) に記載のポジ型感光性組成物。

【0007】 (3) 更に、(e) シリコン系またはフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする (1)～(2) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0008】 (4) 更に、(f) 形成するレジスト膜の T_g (ガラス転移点) を変化させる低分子化合物を含有することを特徴とする (1)～(3) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

20 【0009】 (5) (1)～(4) のいずれかに記載のポジ型感光性組成物を基板上に塗布し、所望の温度で加熱してレジスト膜を形成し、露光し、後加熱処理し、現像することにより、所望のパターンを形成した後、さらに後加熱処理の温度より 15℃以上高い温度をかけてパターンを変形させてパターンを微細化することを特徴とするサーマルフローパターン形成方法。

【0010】 従来 250nm 以下の露光に適させたポジ型フォトレジスト組成物として、米国特許第 4,491,628 号明細書、欧州特許第 29,193 号明細書など化学増幅型フォトレジストが記載されている。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0011】 しかしながら、公知の化学増幅型レジストは一般のパターン形成材料として記載されているのみであり、サーマルフローへの適用の可否は何ら開示も示唆もされていない。本発明者等により、化学増幅型レジストのサーマルフロー適性が初めて明らかになったものである。

【0012】

【発明の実施の形態】 上記 (a) 成分及び (b) 成分を含有するポジ型感光性組成物は、精密集積回路素子の製造に使用されるような基板 (例：シリコン/二酸化シリコン被覆) 上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、後加熱を行い現像することにより良好なレジストパターンを得た後、さらに後加熱温度より 15℃以上高い温度をかけて、パターンを熱的にフローさせることにより、パター

ンを形成することができる。以下、本発明のポジ型感光性組成物について詳述する。

【0013】(a) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)

本発明の組成物には、成分(a)として活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する。そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0014】たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0015】また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

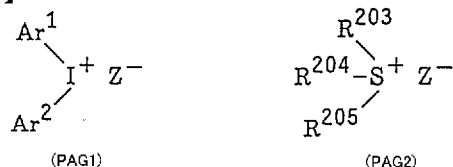
【0016】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0017】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0018】(1) 下記的一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0019】

【化1】



【0020】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0021】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。

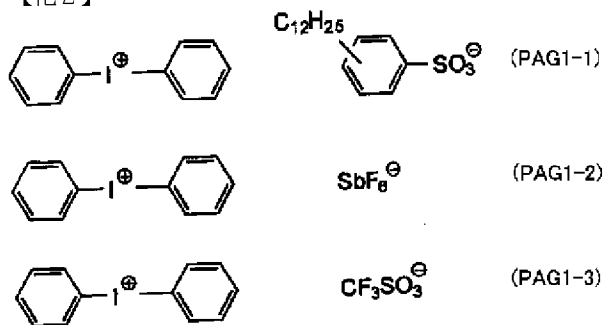
【0022】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0023】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0024】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

【化2】

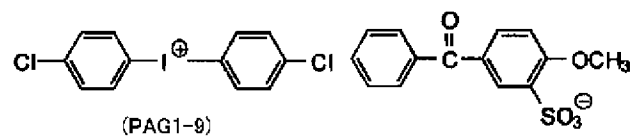
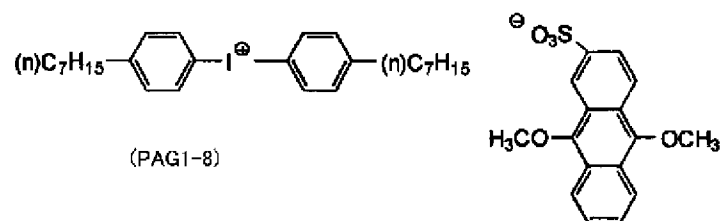
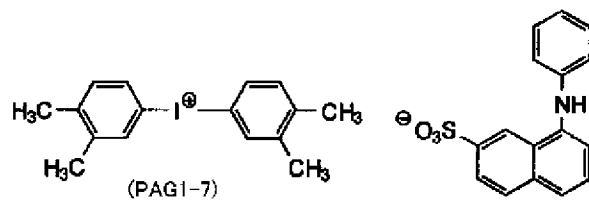
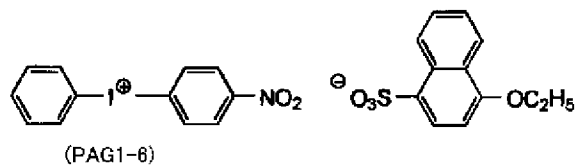
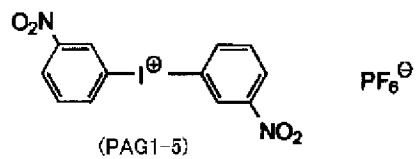
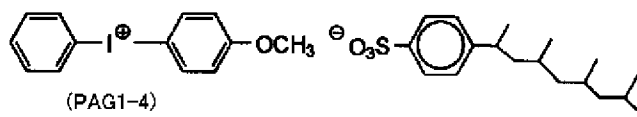


【0026】

【化3】

5

6



30

【0027】

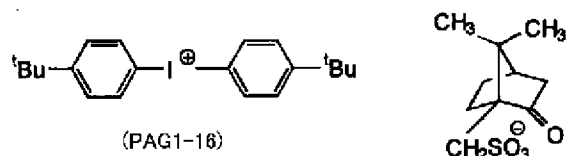
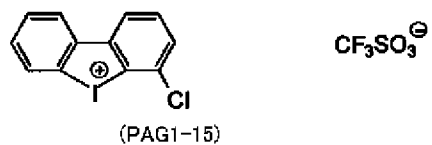
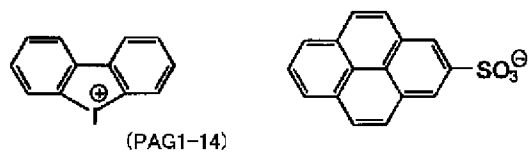
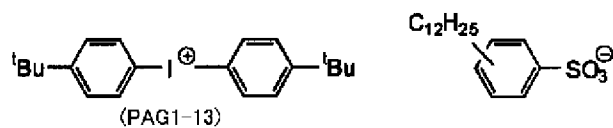
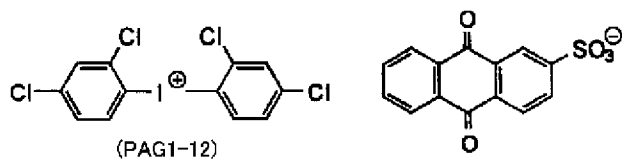
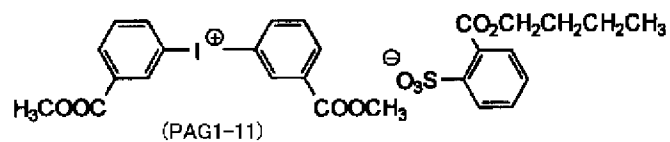
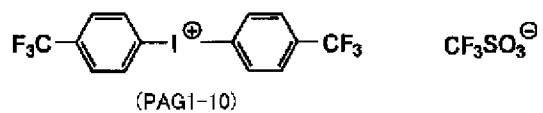
【化4】

40

50

7

8



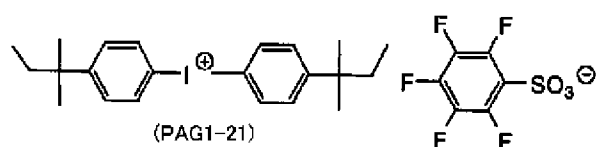
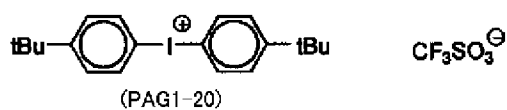
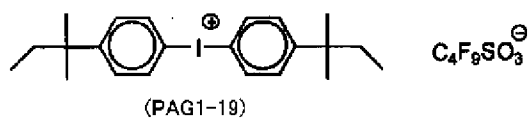
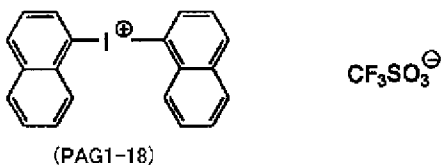
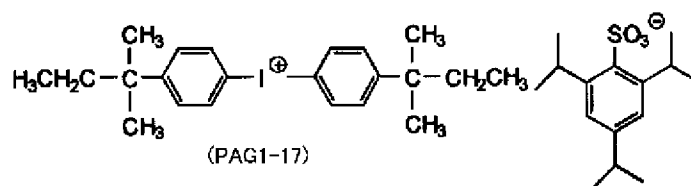
30

【 0 0 2 8 】

【 化 5 】

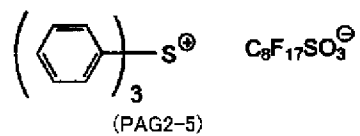
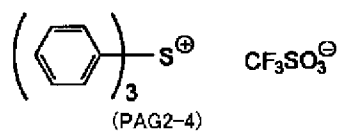
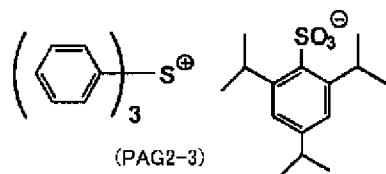
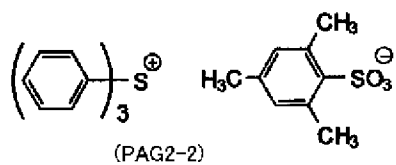
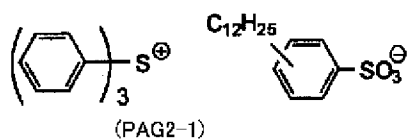
40

50



【0029】

【化6】

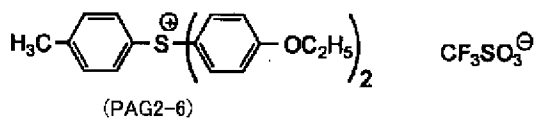


【0030】

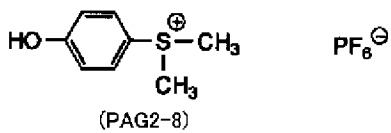
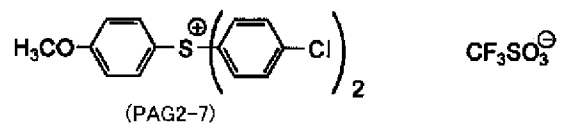
【化7】

11

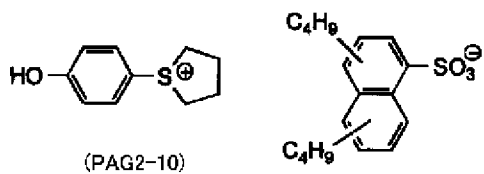
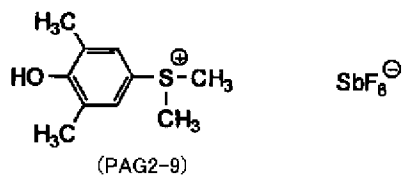
12



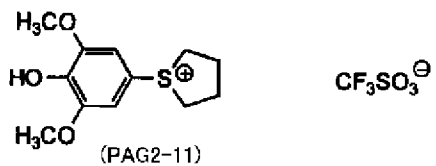
【0 0 3 1】
【化 8】



10



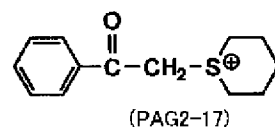
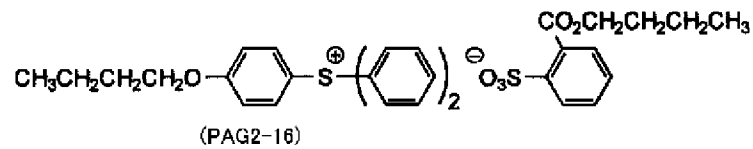
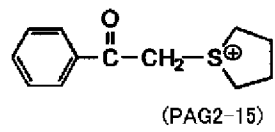
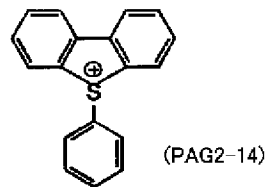
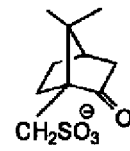
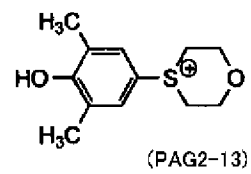
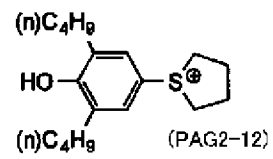
20



30

40

13



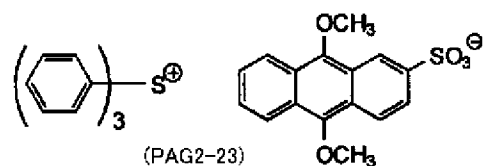
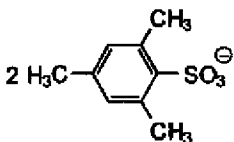
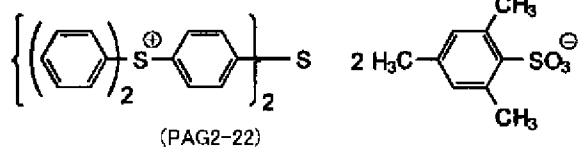
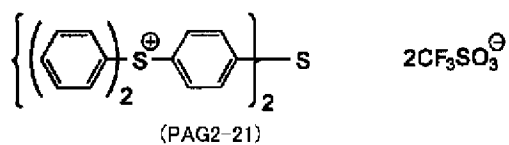
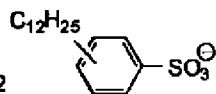
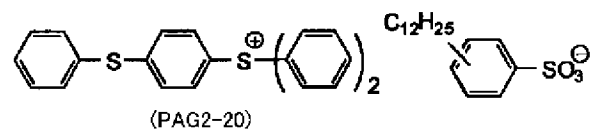
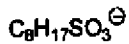
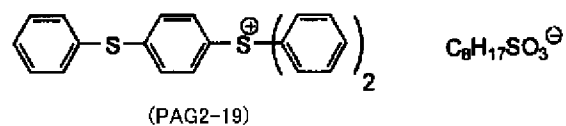
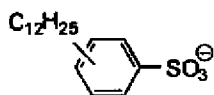
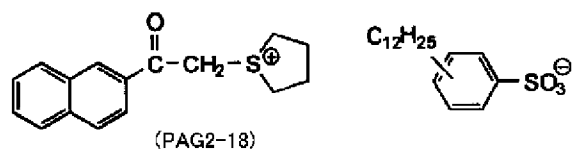
【 0 0 3 2 】

【 化 9 】

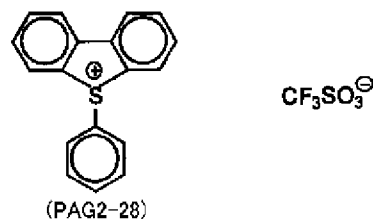
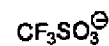
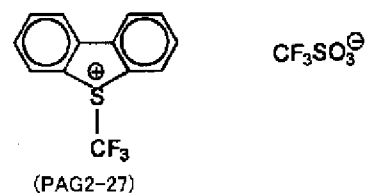
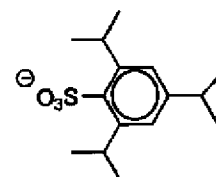
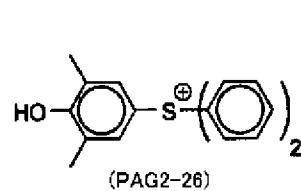
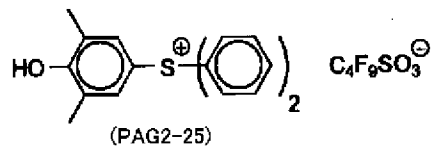
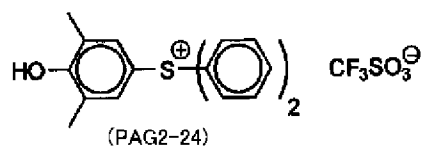
30

40

15



16

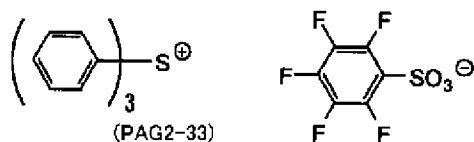
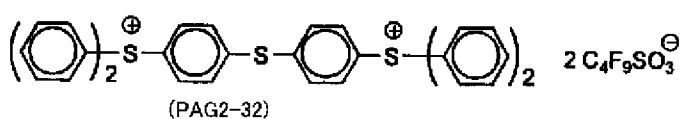
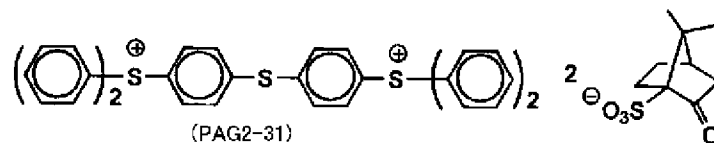
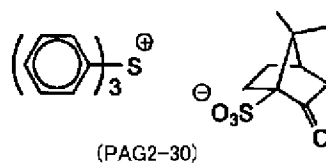
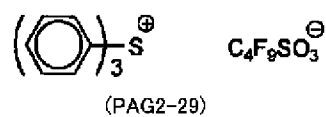


【0033】

【化10】

【0034】

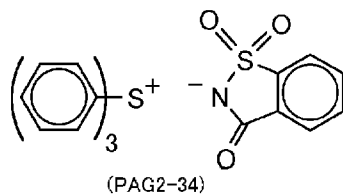
【化11】



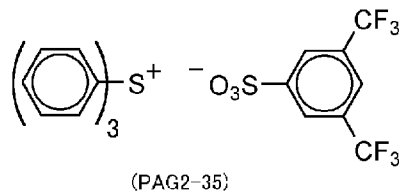
17

18

【0035】

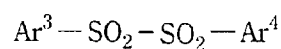


【化12】



【0036】一般式（PAG1）、（PAG2）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0037】（2）下記一般式（PAG3）で表される

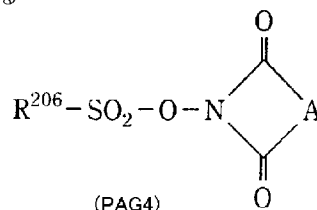


(PAG3)

ジスルホン誘導体又は一般式（PAG4）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0038】

【化13】



【0039】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレ

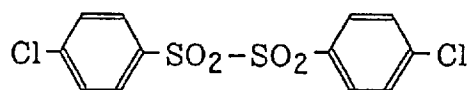
ン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0040】

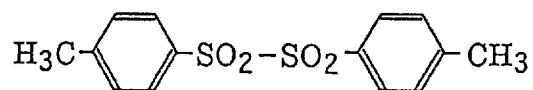
【化14】

30

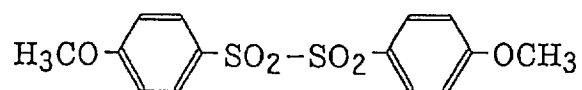
40



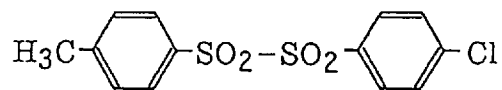
(PAG3-1)



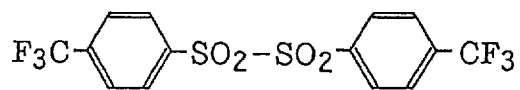
(PAG3-2)



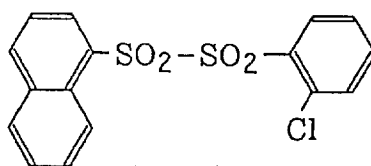
(PAG3-3)



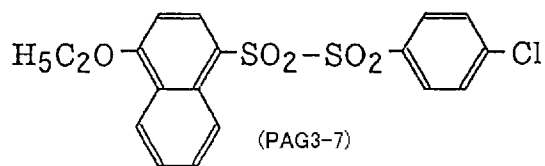
(PAG3-4)



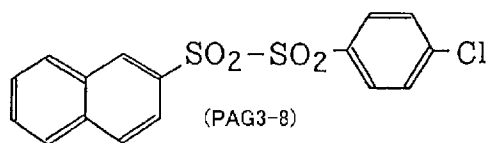
(PAG3-5)



(PAG3-6)



(PAG3-7)



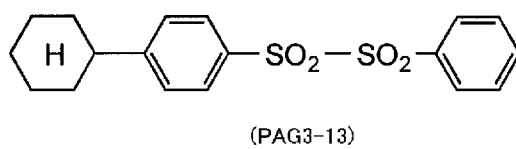
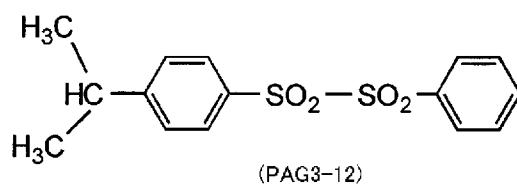
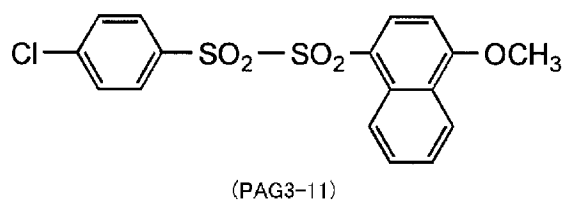
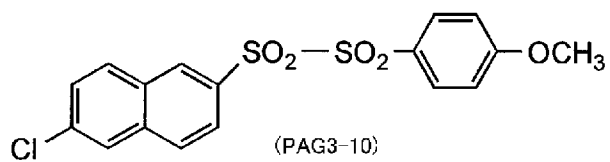
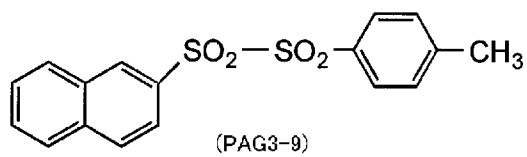
(PAG3-8)

【0041】

【化15】

21

22



【 0 0 4 2 】

【 化 1 6 】

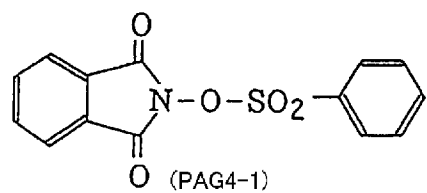
30

40

50

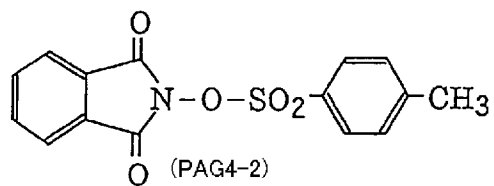
23

24

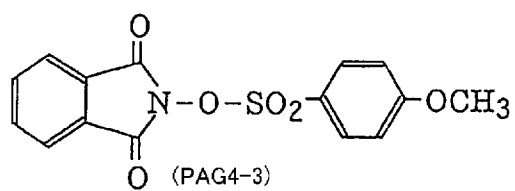


【 0 0 4 3 】

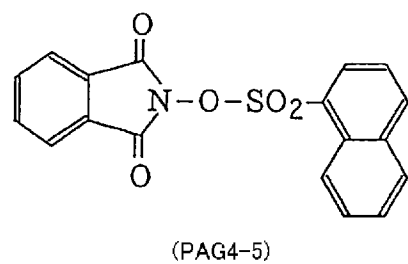
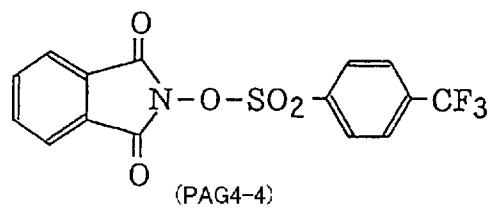
【 化 1 7 】



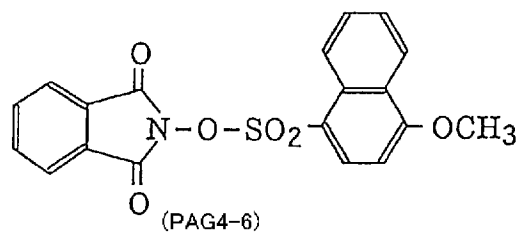
10



20

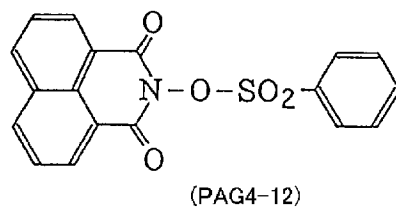
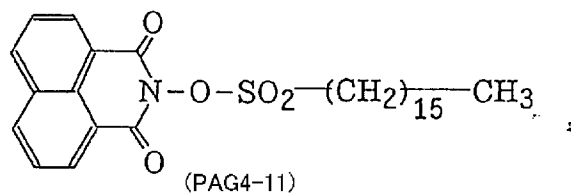
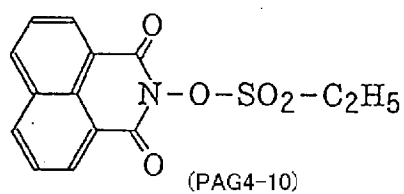
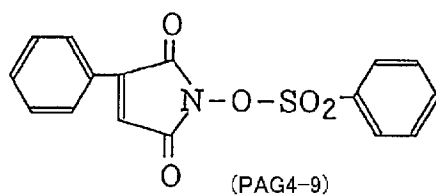
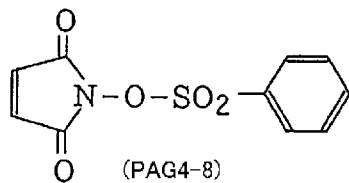
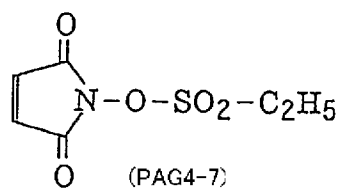


30



40

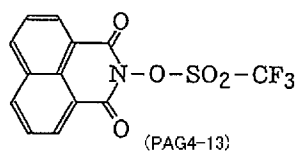
25



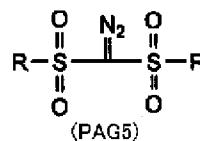
40

【0044】

【化18】



【化19】



【0045】 (3) 下記一般式 (PAG5) で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

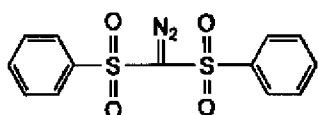
【0046】

【0047】 ここで R は、直鎖状、分岐状又は環状アル
キル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表
す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、
これらに限定されるものではない。

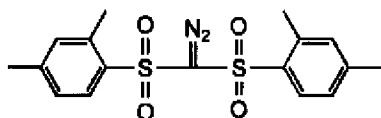
50

【0048】

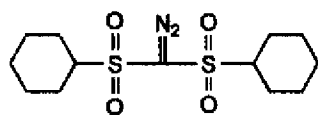
【化20】



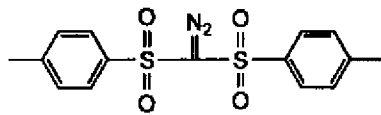
(PAG5-1)



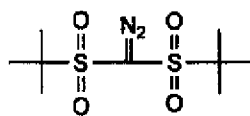
(PAG5-2)



(PAG5-3)



(PAG5-4)

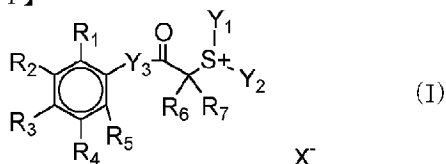


(PAG5-5)

【0049】また、上記化合物の他に、下記一般式 (I) で表される化合物も本発明の成分 (a) の光酸発生剤として有効に用いられる。

【0050】

【化21】



式 (I) 中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 2 つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または 2 価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと R_6 又は R_7 の少なくとも 1 つが結合して環を形成する。尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれか

の位置で、連結基を介して結合し、式 (I) の構造を 2 つ以上有していてもよい。

【0051】 $R_1 \sim R_7$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_7$ 、 Y_1 、 Y_2 のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0052】 Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0053】 Y_1 及び Y_2 のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0054】ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数 6 ~ 14 のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。 Y_1 及び Y_2 のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0055】 Y_1 と Y_2 とは結合して、式 (I) 中の S^+ とともに、環を形成してもよい。この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数 4 ~ 10 のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式 (I) 中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでも良い。

【0056】上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコ

キシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）で置換されていてもよい。また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0057】 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （Rは、水素、アルキル基、アシル基である。）、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0058】 X^- の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0059】アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等を挙げることができる。アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0060】上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0061】ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、

プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、 n -ブチルチオ基、イソブチルチオ基、 sec -ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていてもよい。

【0062】アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0063】上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおける同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0064】その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

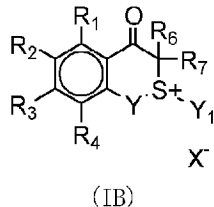
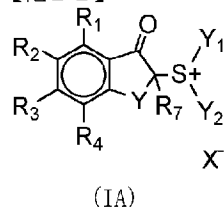
【0065】尚、本発明の式（I）において、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも1つが結合して環が形成されるか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式（I）に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。また、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1

又はY₂のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(Ⅰ)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0066】さらに式(Ⅰ)の化合物は、下記一般式(ⅠA)又は(ⅠB)であるのが好ましい。

【0067】

【化22】



【0068】式(ⅠA)中、R₁~R₄、R₇、Y₁、Y₂及びX⁻は、上記式(Ⅰ)中のものと同様であり、Yは、単結合又は2価の連結基を表す。式(ⅠB)中、R₁~R₄、R₆、R₇、Y₁及びX⁻は、上記式(Ⅰ)中のものと同様であり、Yは、単結合又は2価の連結基を表す。

【0069】Yは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(=O)NR- (Rは、水素、アルキル基、アシル基であ

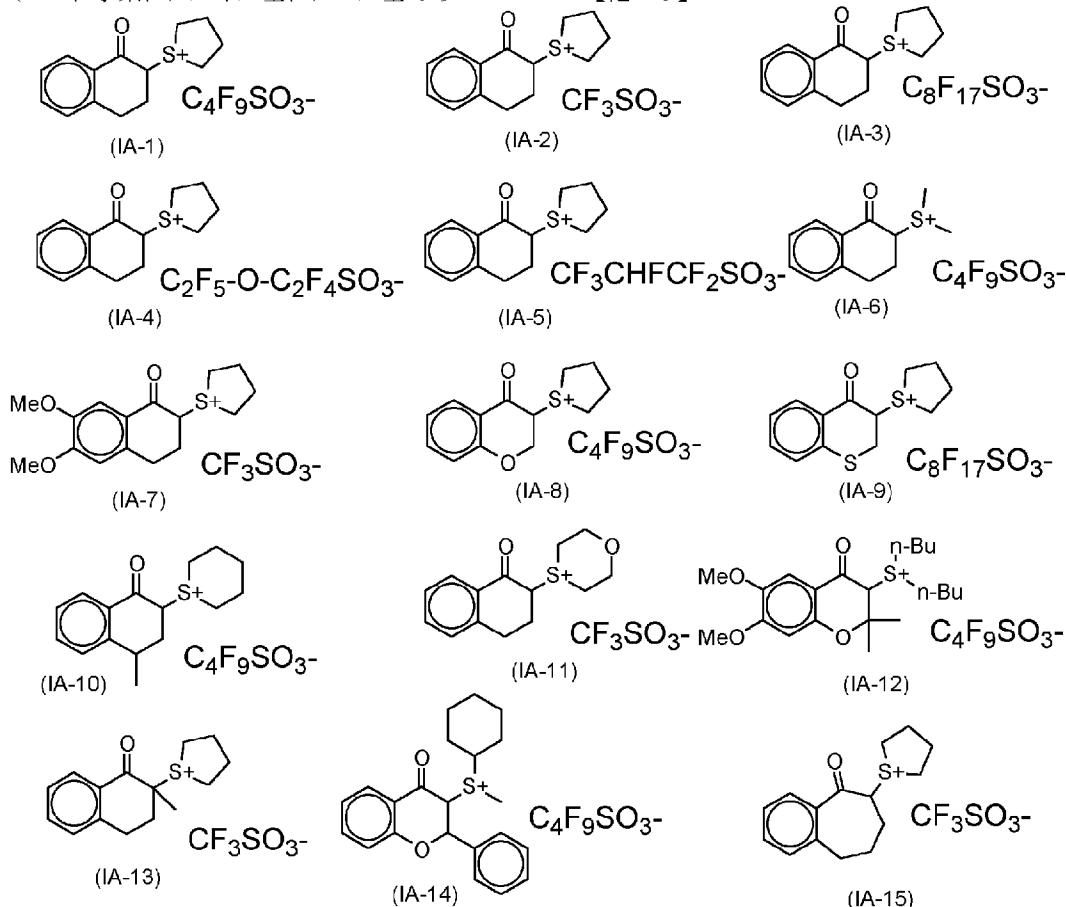
る。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。式(ⅠA)中、Yとしてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、-CH₂-O-、-CH₂-S-が好ましく、最も好ましくはエチレン基、-CH₂-O-、-CH₂-S-のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面とC-S+シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

【0070】式(ⅠA)に示す化合物は、対応するα-ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反応させる方法、或いは対応する環状ケトンシリルエノールエーテルに変換した後、スルホキシドと反応させることにより得ることができる。式(ⅠB)に示す化合物は、アルールアルキルスルフィドにα-又はβ-ハロゲン化ハライドを反応させることにより得ることができる。

【0071】以下に、上記式(Ⅰ)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】

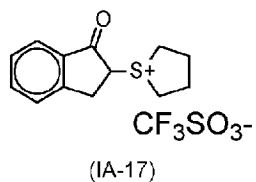
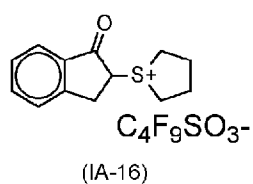
【化23】



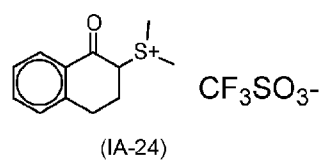
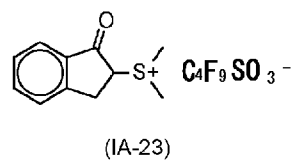
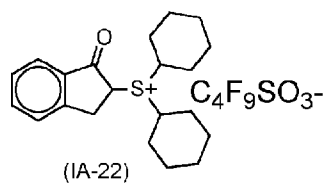
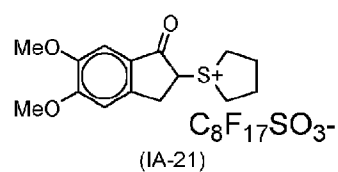
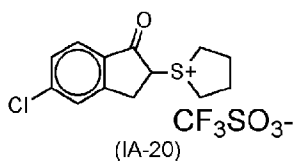
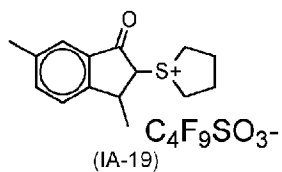
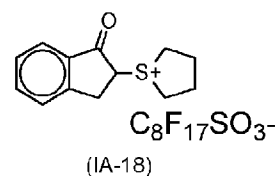
【0073】

【化24】

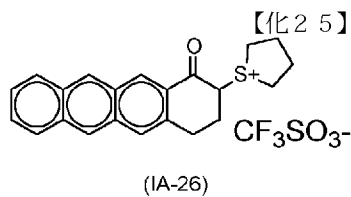
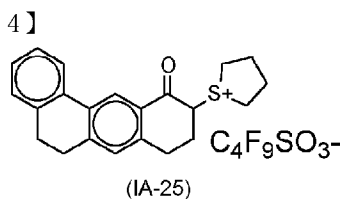
33



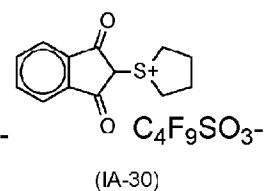
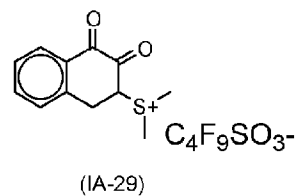
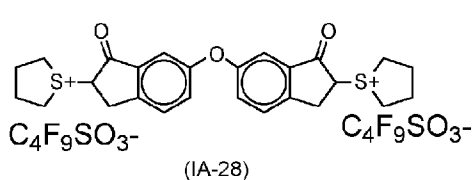
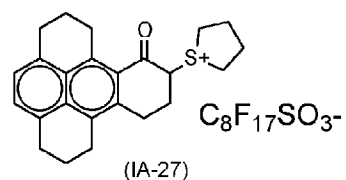
34



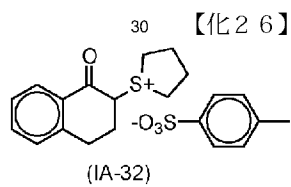
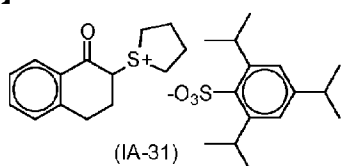
【0074】



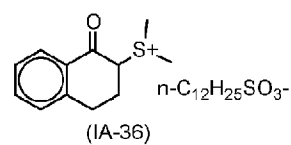
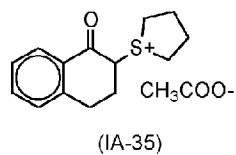
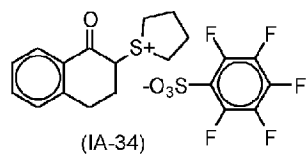
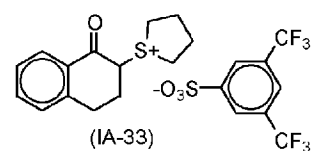
【化25】



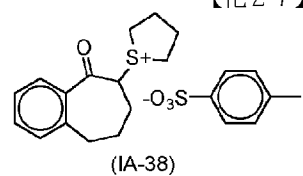
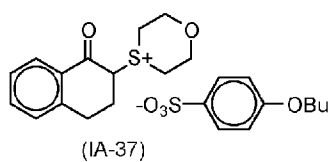
【0075】



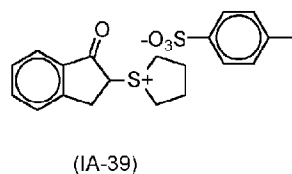
【化26】



【0076】



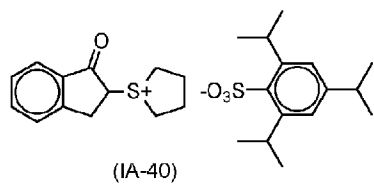
【化27】



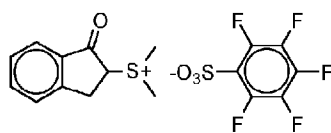
【0077】

【化28】

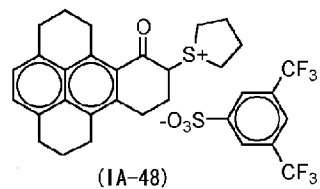
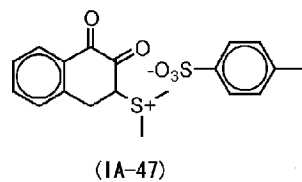
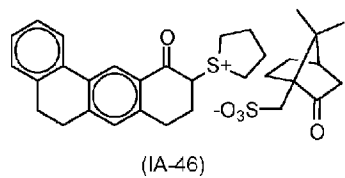
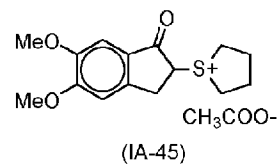
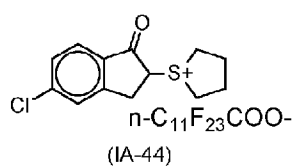
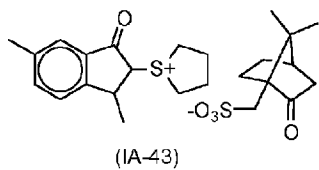
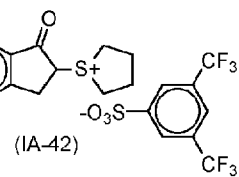
35



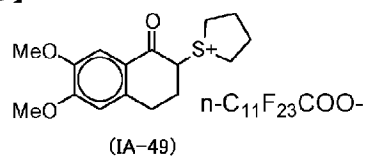
(IA-41)



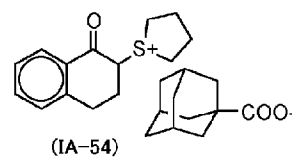
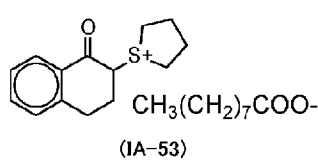
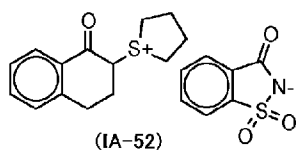
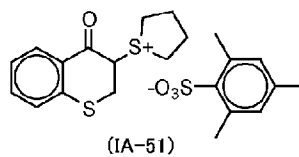
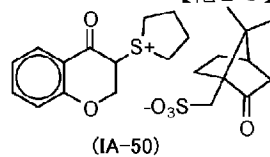
36



【0078】



【化29】



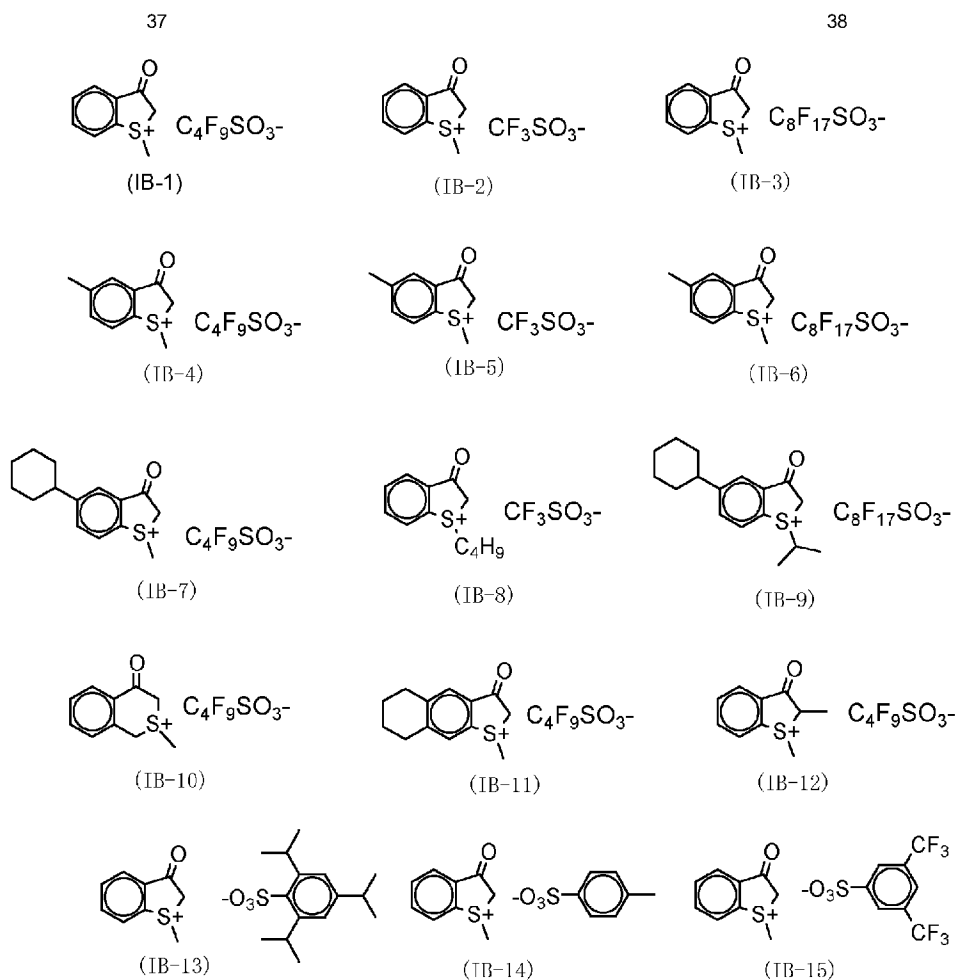
【0079】

【化30】

30

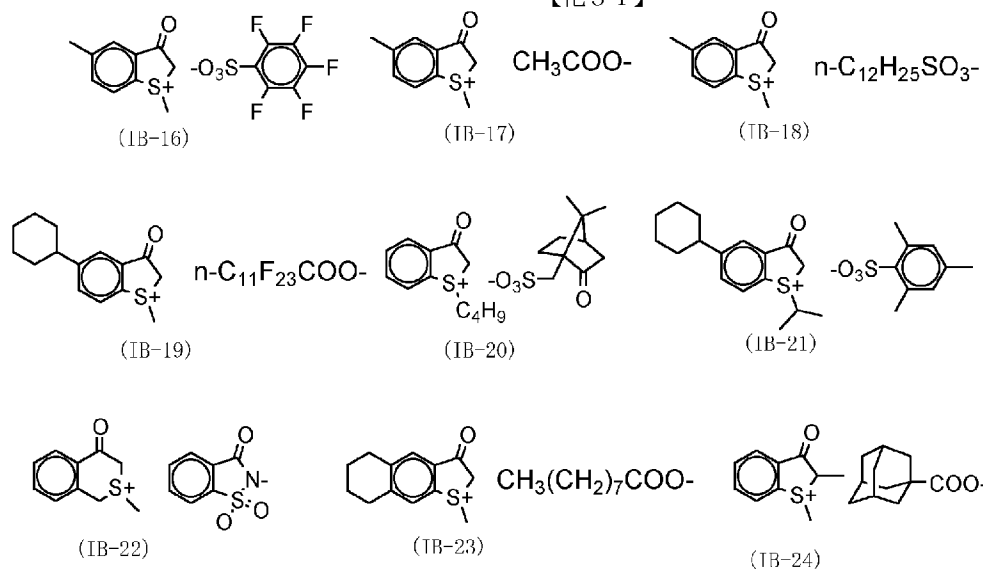
40

50



【0080】

【化31】



【0081】上記一般式（I）で表される酸発生剤の具体例において、（IA-1）～（IA-30）及び（IB-1）～（IB-12）がより好ましい。

【0082】上記式（I）の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0083】（a）成分の化合物の本発明のポジ型感光性組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、

0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

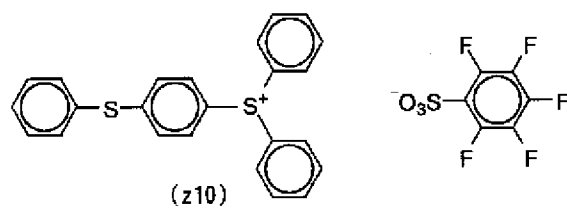
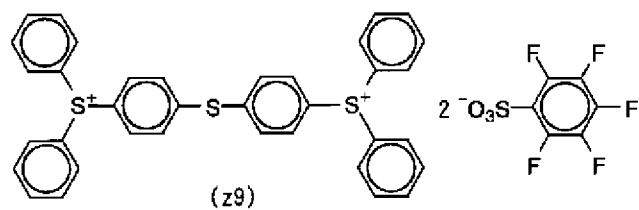
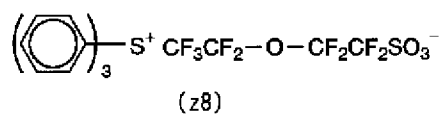
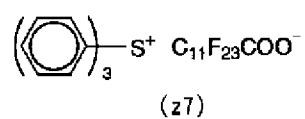
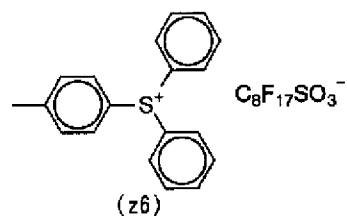
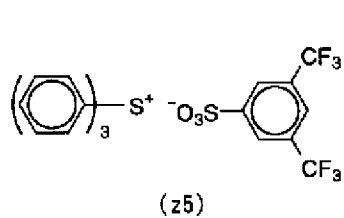
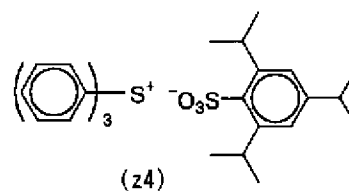
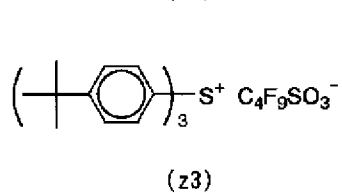
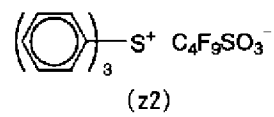
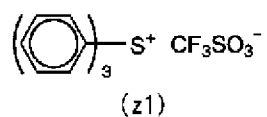
【0084】本発明に使用される（a）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0085】

【化32】

39

40



30

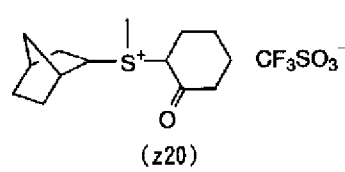
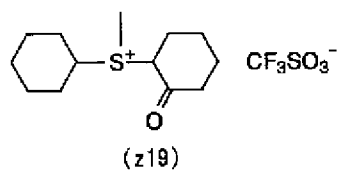
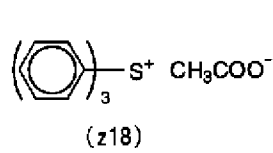
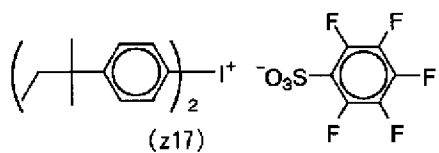
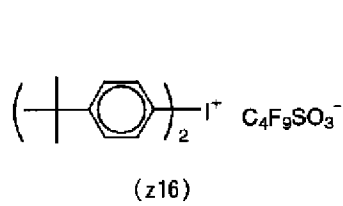
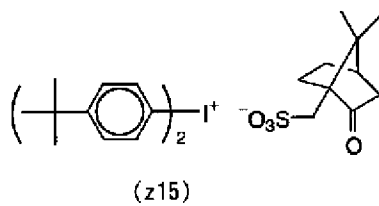
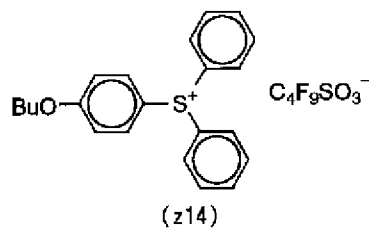
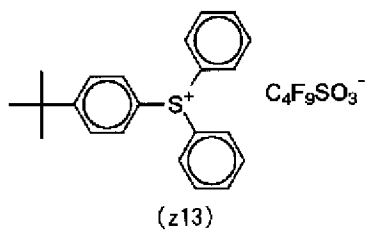
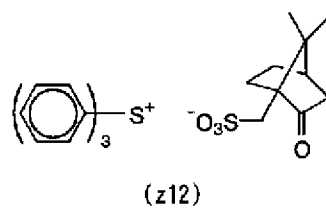
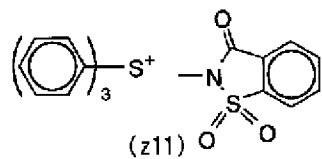
【0086】

【化33】

40

41

42



【0087】

【化34】

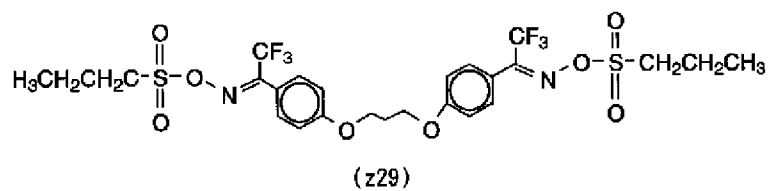
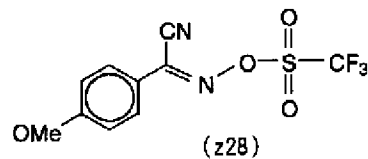
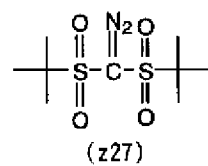
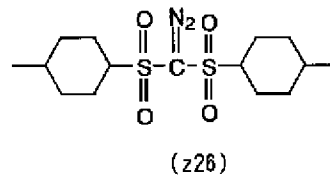
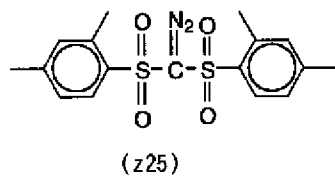
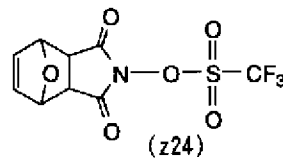
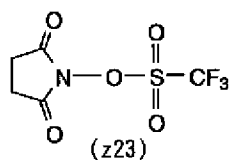
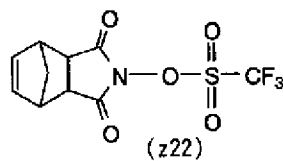
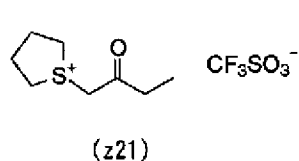
30

40

50

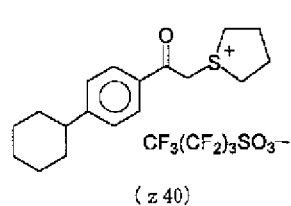
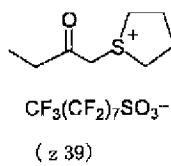
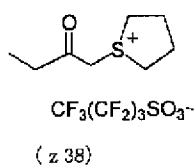
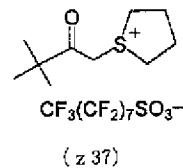
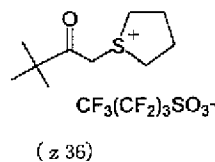
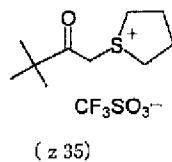
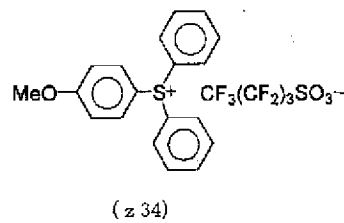
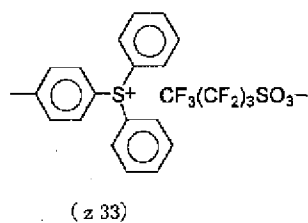
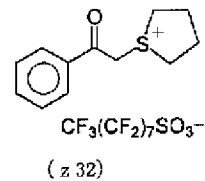
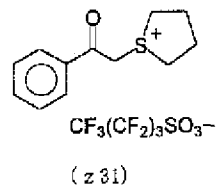
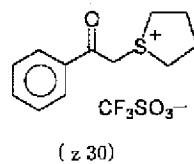
43

44



【0088】

【化35】

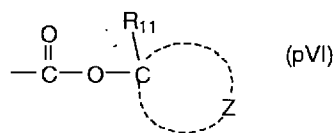
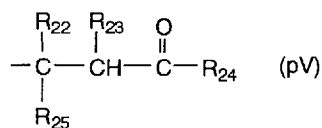
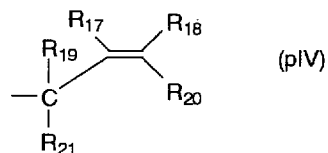
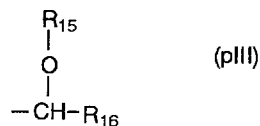
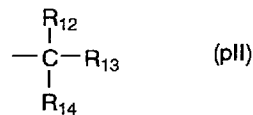
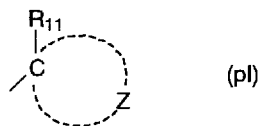


【0089】(b) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する樹脂（酸分解性樹脂ともいう）

本発明の(b) 酸分解性樹脂としては、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂であれば何れでもよいが、一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び一般式 (II-AB) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも 1 種を含有する樹脂であることが好ましい。

【0090】

【化 3 6】

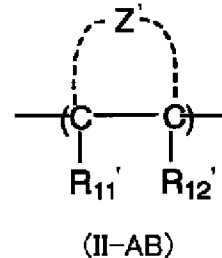


【0091】(式中、R₁₁ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又は sec-ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂ ~ R₁₆ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂ ~ R₁₄ のうち少なくとも 1 つ、もしくは R₁₅、R₁₆ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇ ~ R₂₁ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素

基を表し、但し、R₁₇ ~ R₂₁ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁ のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂ ~ R₂₅ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂ ~ R₂₅ のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃ と R₂₄ は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【0092】

【化 3 7】

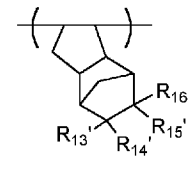
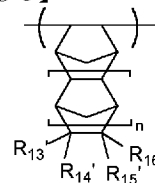


【0093】式 (II-AB) 中：R₁₁、R₁₂ は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Z は、結合した 2 つの炭素原子 (C-C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0094】また、上記一般式 (II-AB) は、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることが更に好ましい。

【0095】

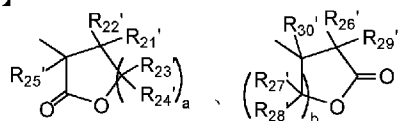
【化 3 8】



【0096】式 (II-A)、(II-B) 中：R₁₃ ~ R₁₆ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、-COOH、-COOR₅、酸の作用により分解する基、-C(=O)-X-A-R₁₇、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。ここで、R₅ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記の-Y 基を表す。X は、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NH-SO₂-又は -NH-SO₂-NH-を表す。A は単結合又は 2 個の連結基を表す。また、R₁₃ ~ R₁₆ のうち少なくとも 2 つが結合して環を形成してもよい。n は 0 又は 1 を表す。R₁₇ は、-COOH、-COOR₅、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CO-NH-R₆、-CO-NH-SO₂-R₆ 又は下記の-Y 基を表す。R₆ は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。-Y 基：

【0097】

【化39】



【0098】（-Y基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a、bは1又は2を表す。）

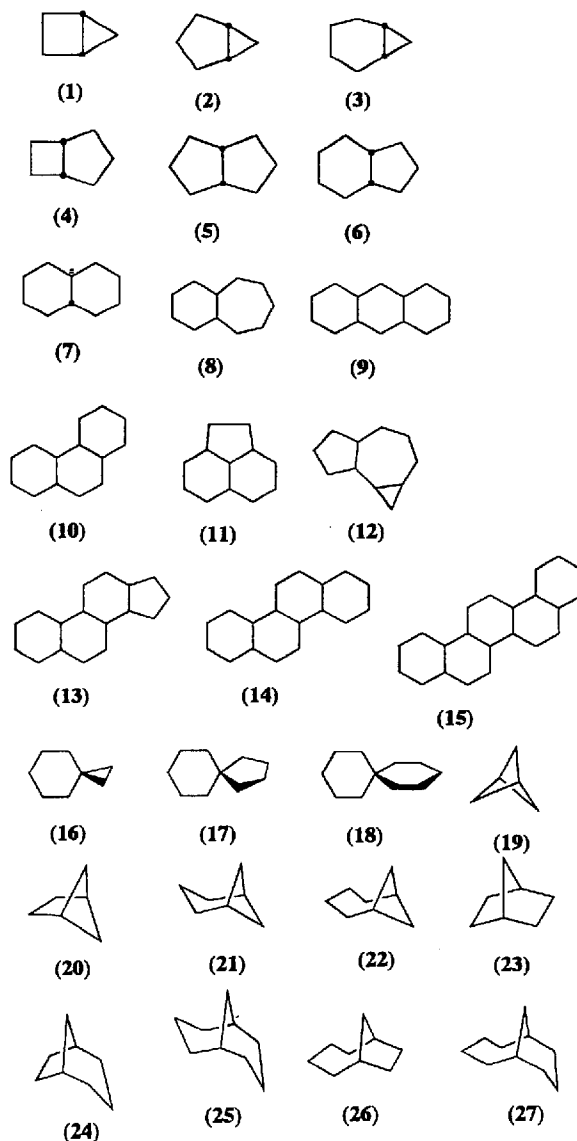
【0099】一般式（pI）～（pVI）において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。ま

た、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0100】 $R_{11} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

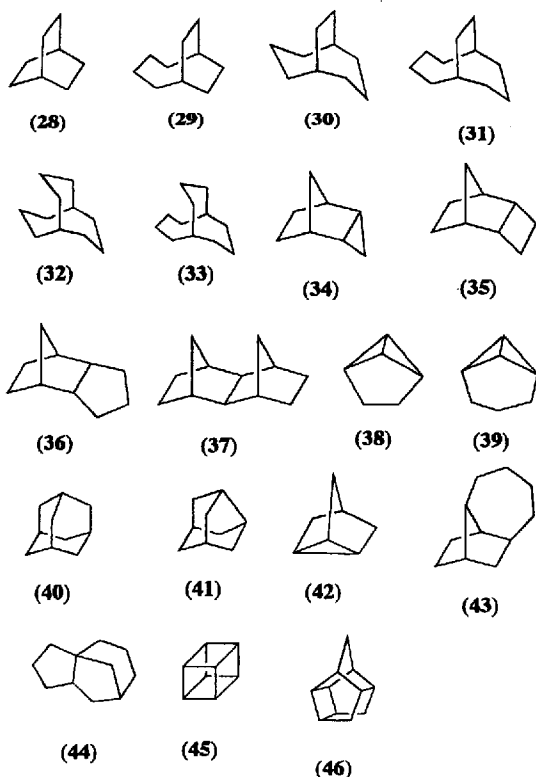
【0101】

【化40】



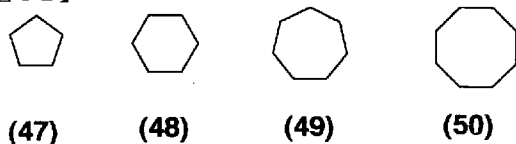
【0102】

【化41】



【0103】

【化42】



【0104】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基である。

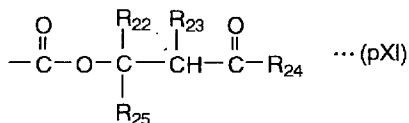
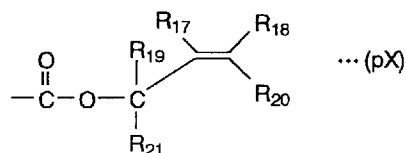
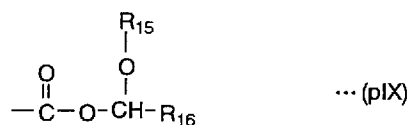
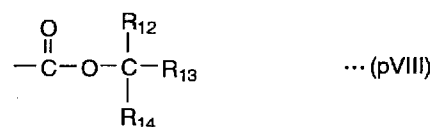
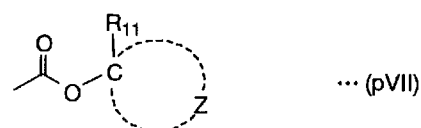
【0105】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個

のものを挙げることができる。

【0106】上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (pVII) ~ (pXI) で表される基が挙げられる。

【0107】

【化43】

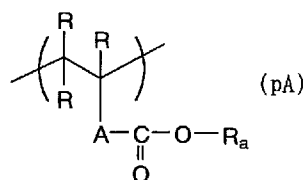


【0108】ここで、R₁₁ ~ R₂₅ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

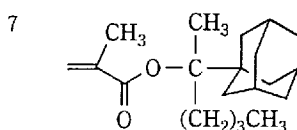
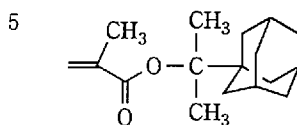
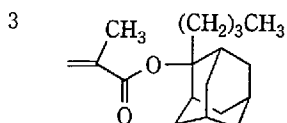
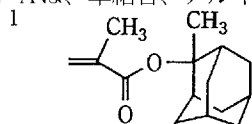
【0109】

【化44】

51



【0110】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレ



【0113】

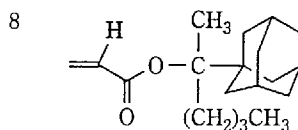
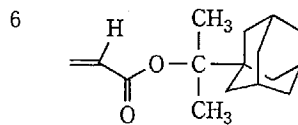
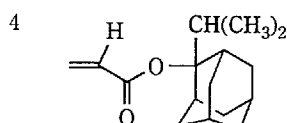
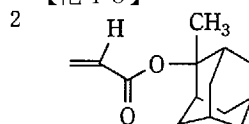
52

ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Raは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。

【0111】以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0112】

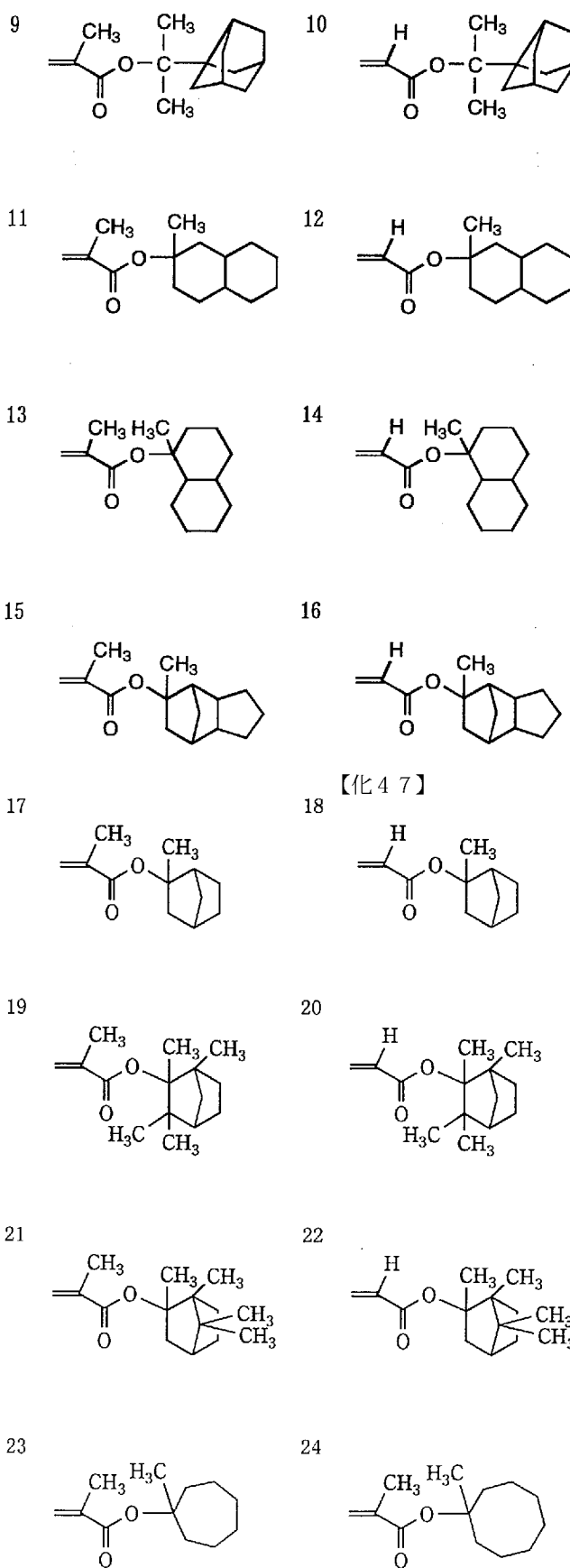
【化45】



【化46】

53

54



【0114】

【化47】

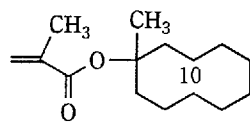
【0115】

【化48】

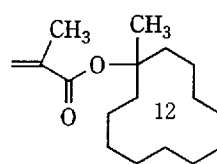
55

56

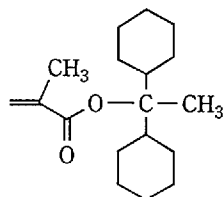
25



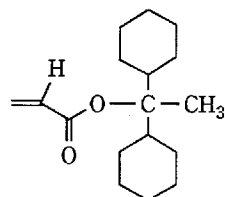
26



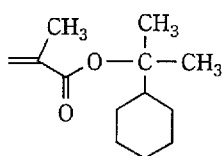
27



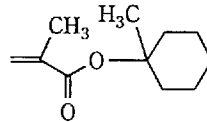
28



29



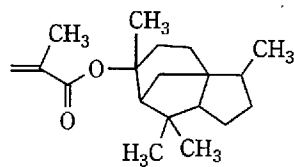
30



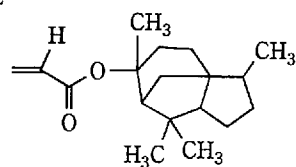
【0116】

【化49】

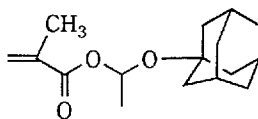
31



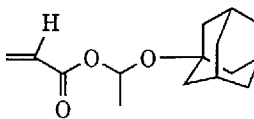
32



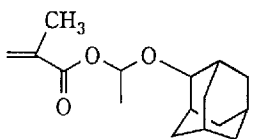
33



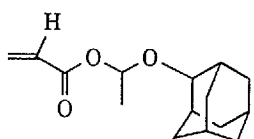
34



35



36



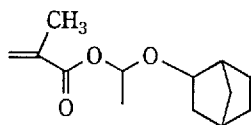
【0117】

【化50】

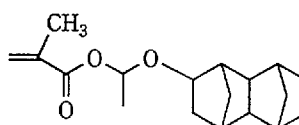
57

58

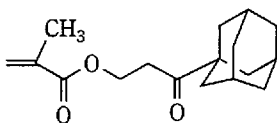
37



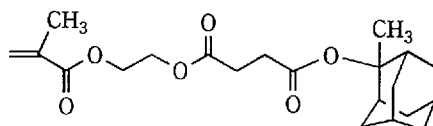
38



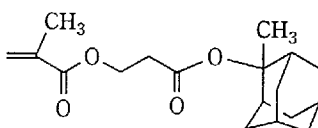
39



40



41



【0118】上記一般式 (II-AB) において、 R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 Z は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0119】上記 R_{11} 、 R_{12} におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。上記 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} ~ R_{30} におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基である。

【0120】上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アル

コキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0121】上記 Z の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

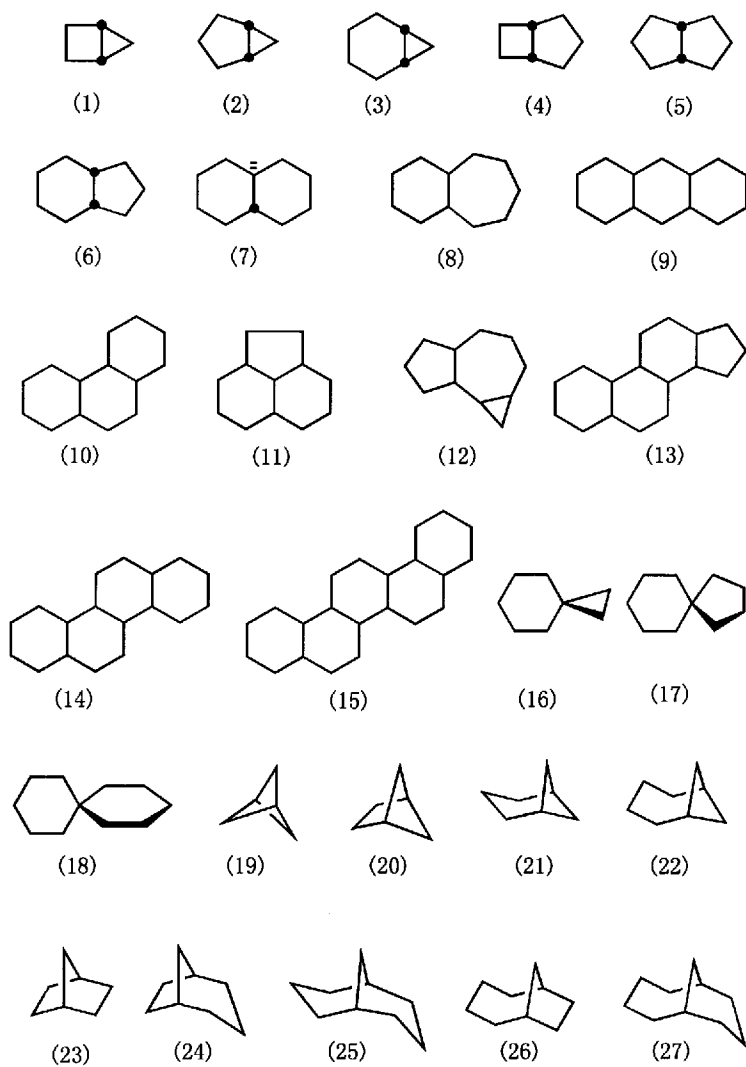
【0122】

【化51】

40

59

60



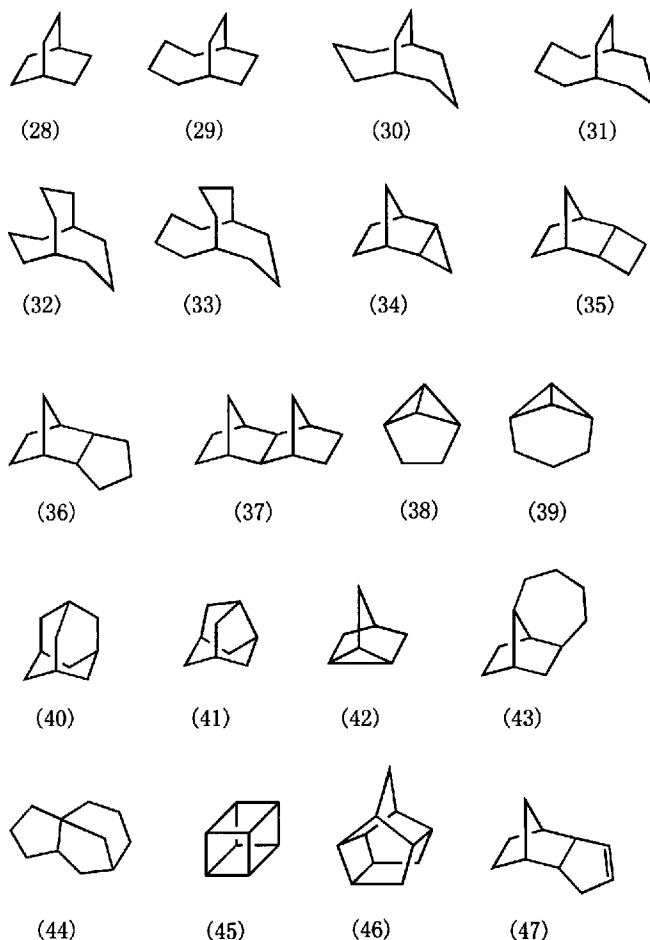
【 0 1 2 3 】

【 化 5 2 】

30

40

50



【0124】好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0125】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)中の $R_{13} \sim R_{16}$ を挙げることができる。上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)で表される繰り返し単位が更に好ましい。

【0126】上記一般式(II-A)あるいは(II-B)において、 $R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の-Y基を表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-$ を表す。 A は、単結合または2価の連結基を表す。また、 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。 R_{17} は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ

基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_6$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}_6$ 又は下記-Y基を表す。 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。前記-Y基において、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 a 、 b は1又は2を表す。

【0127】本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_{17}$ に含まれてもよいし、一般式(II-AB)のZの置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{R}_0$ で表される。式中、 R_0 としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、上記 X と同義である。

【0128】上記 $R_{13} \sim R_{16}$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0129】上記R₅、R₆、R₁₃～R₁₆におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

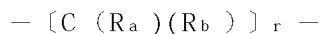
【0130】上記R₅、R₆、R₁₃～R₁₆における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。上記R₁₃～R₁₆のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0131】上記R₁₇におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0132】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、アルキル基、環状炭化水素基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。また、アルキル基、環状炭化水素基は、上記で挙げたものが挙げられる。

【0133】上記Aの2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル

基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、R_a、R_bは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。

【0134】本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式(II-AB)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0135】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)におけるR₁₃～R₁₆の各種置換基は、上記一般式(II-AB)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

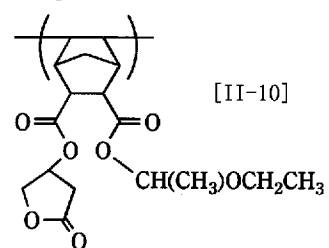
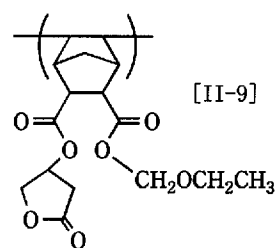
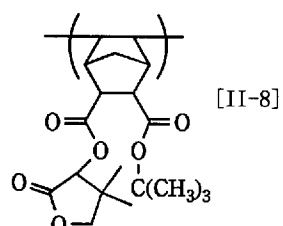
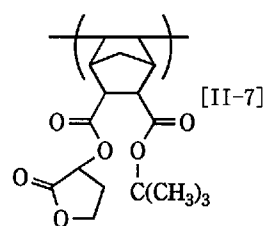
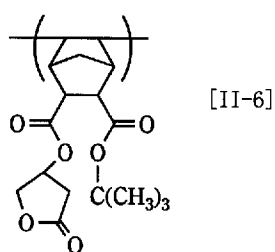
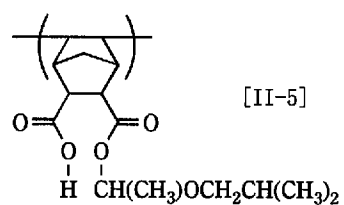
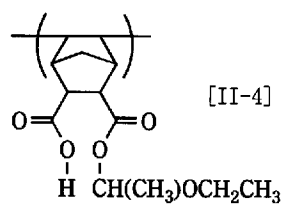
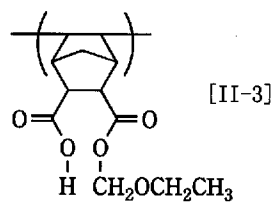
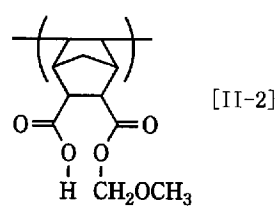
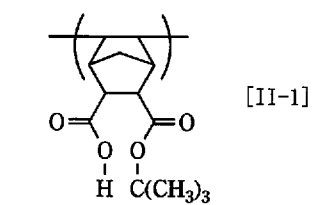
【0136】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の実例として次の[II-1]～[II-175]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0137】

【化53】

65

66



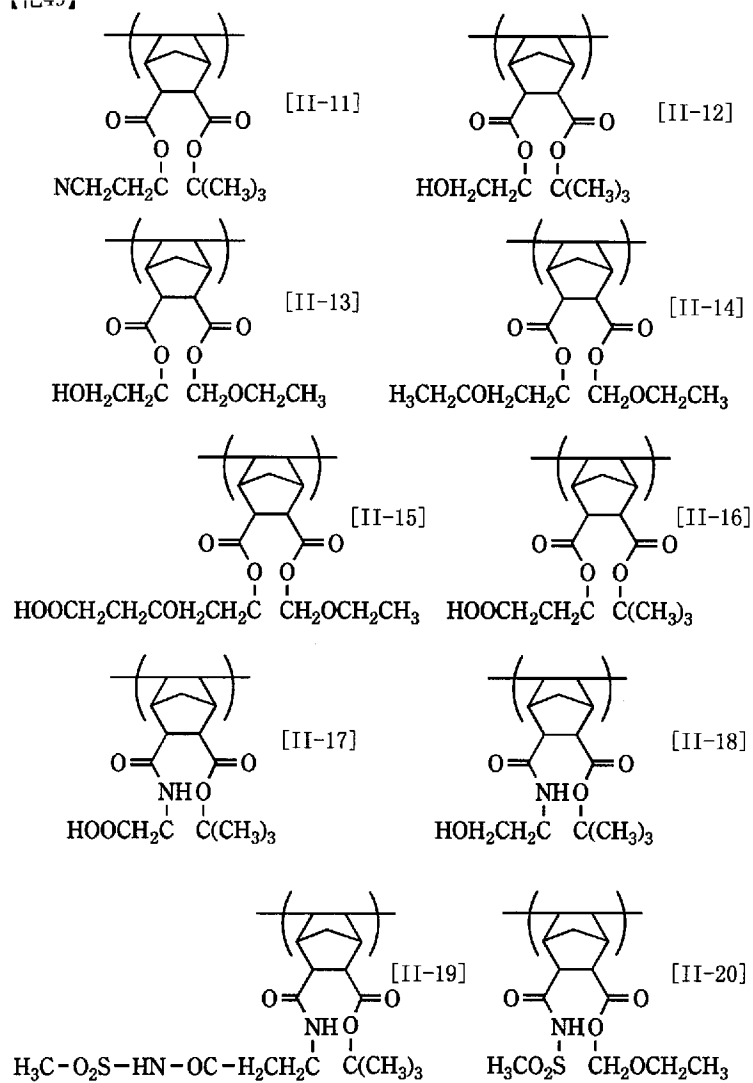
【 0 1 3 8 】

【 化 5 4 】

67

68

A 1000



30

【0139】

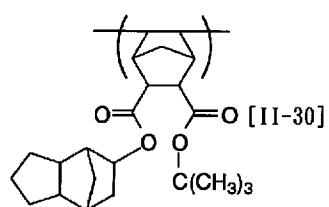
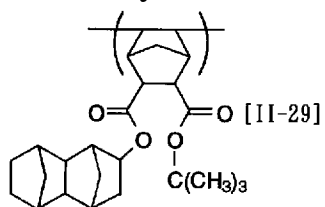
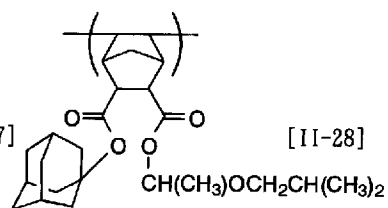
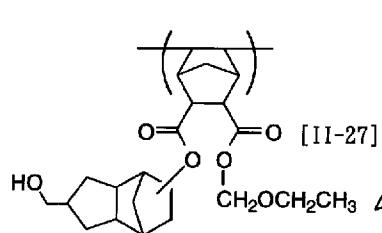
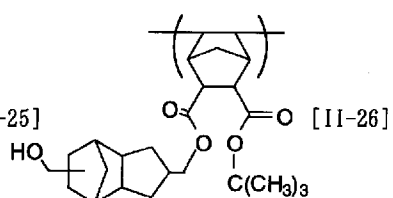
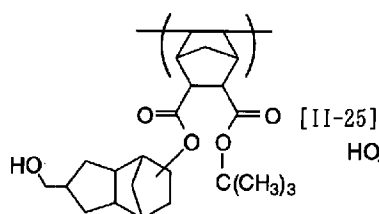
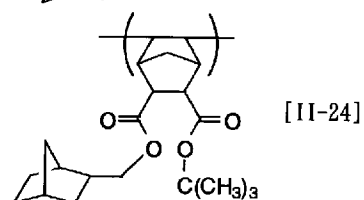
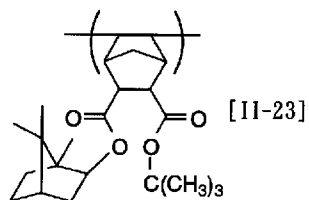
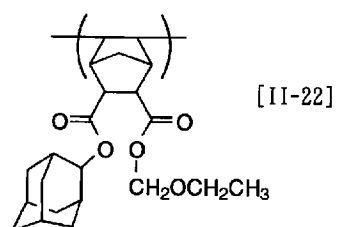
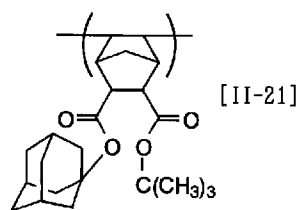
【化55】

40

50

69

70



30

【0140】

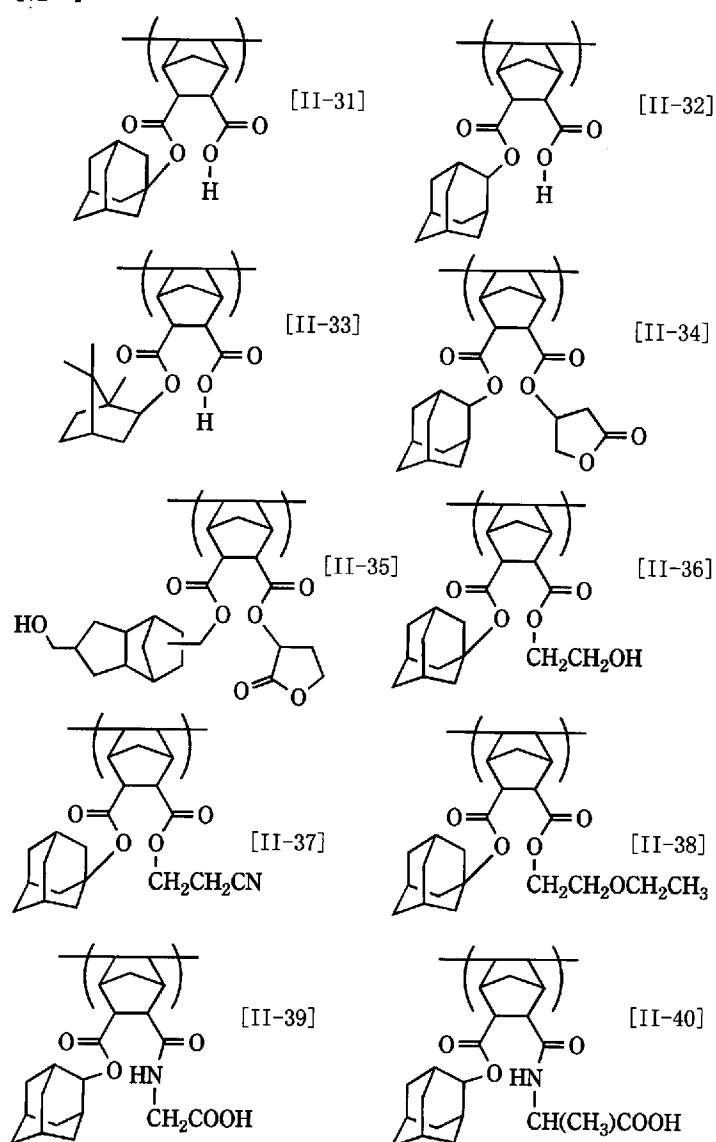
【化56】

40

50

71

72

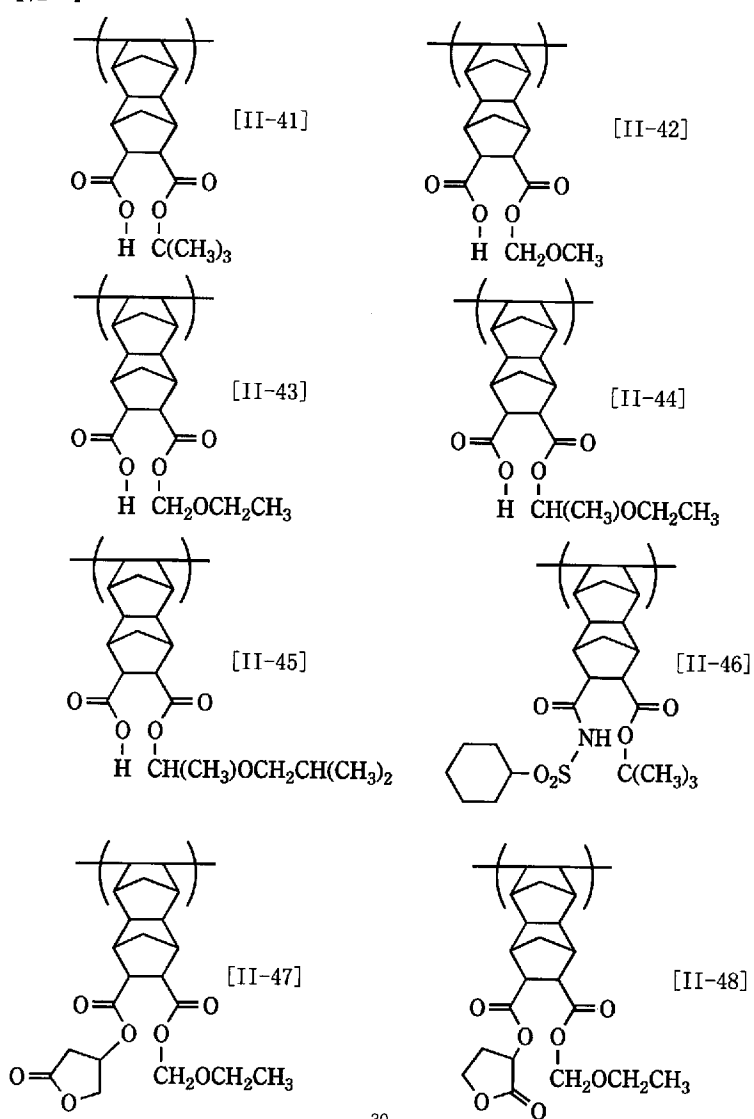


【0141】

【化57】

73

74



30

【0 1 4 2】

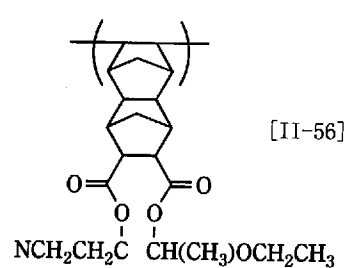
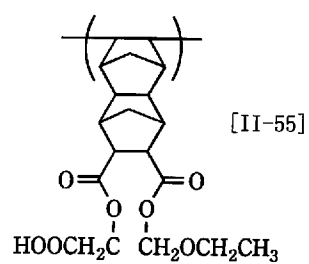
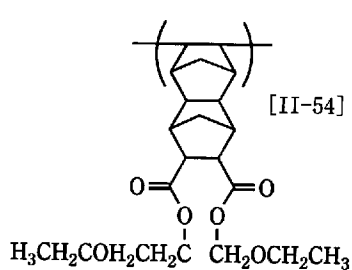
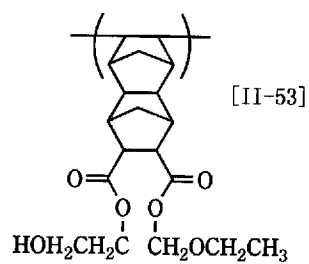
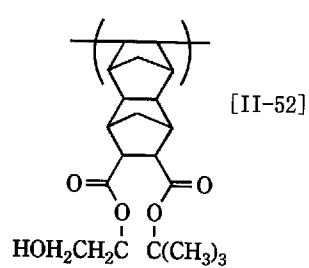
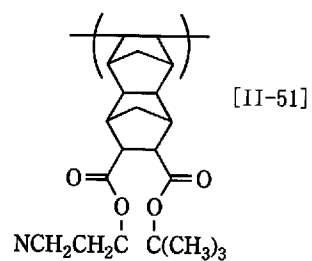
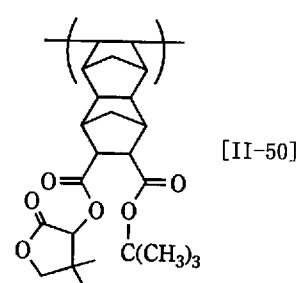
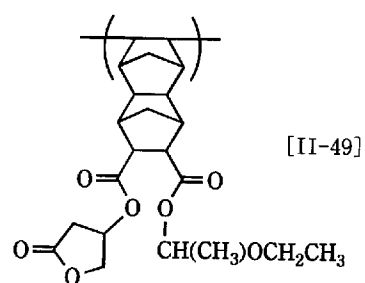
【化 5 8】

40

50

75

76

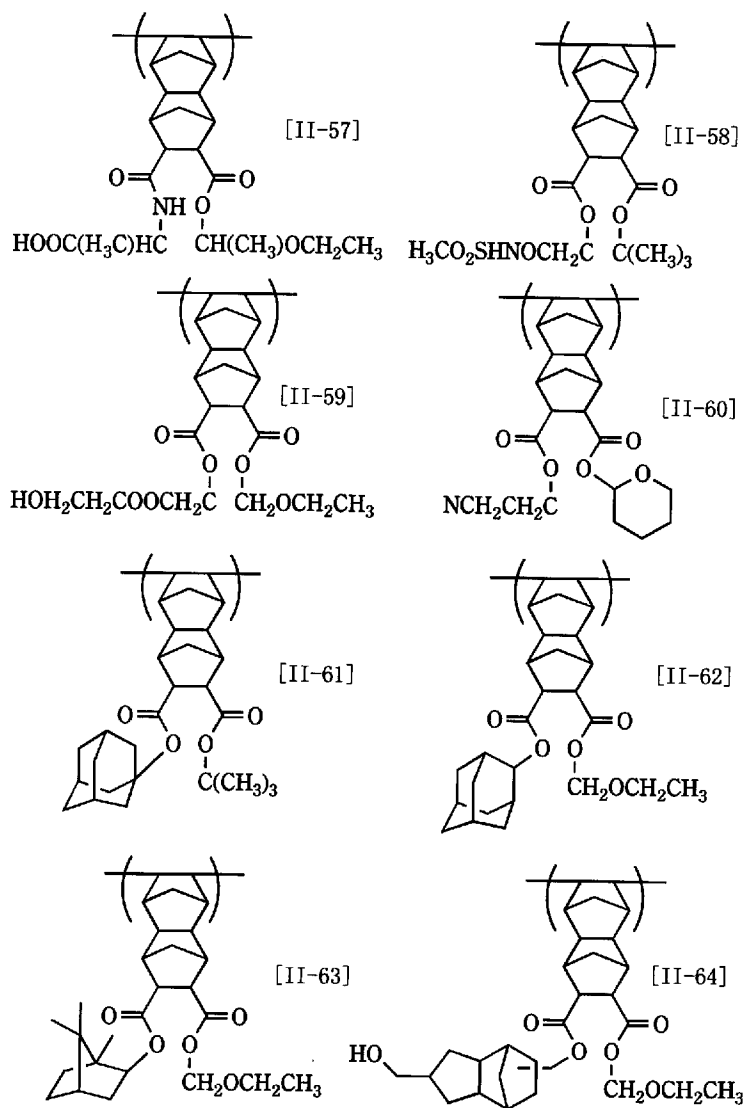


【 0 1 4 3 】

【 化 5 9 】

77

78



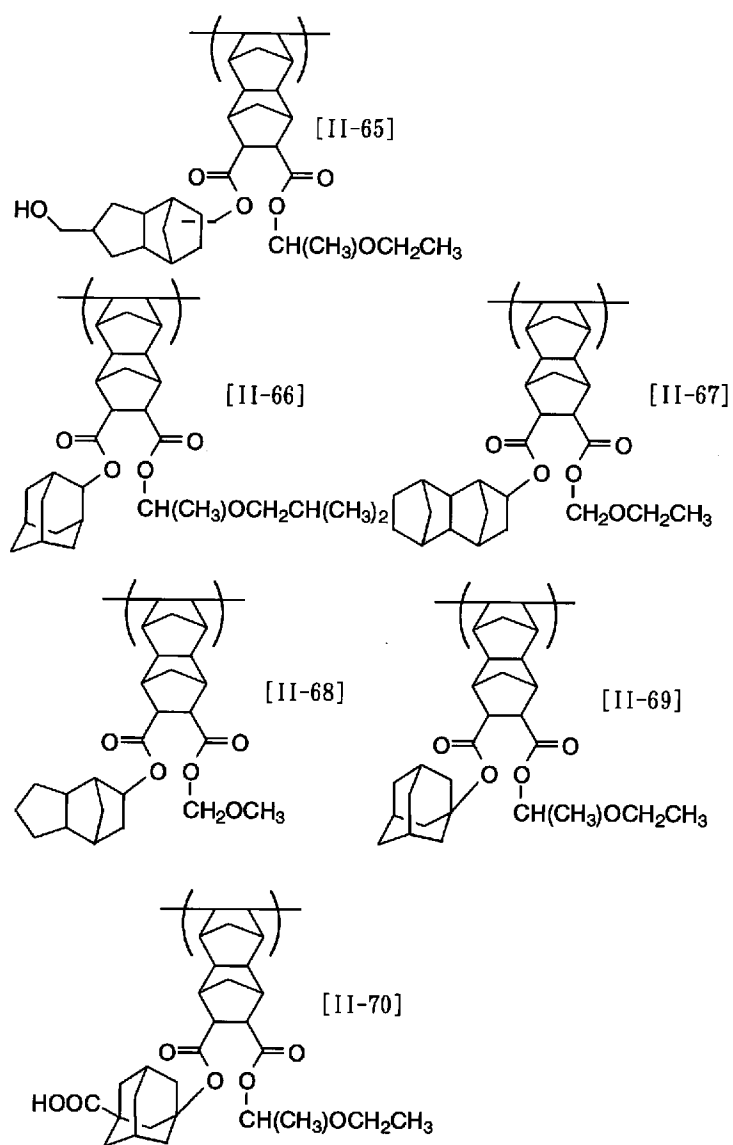
30

【 0 1 4 4 】

【 化 6 0 】

40

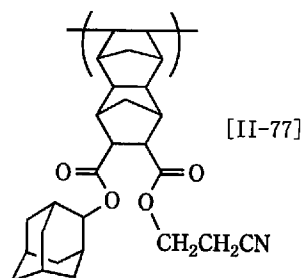
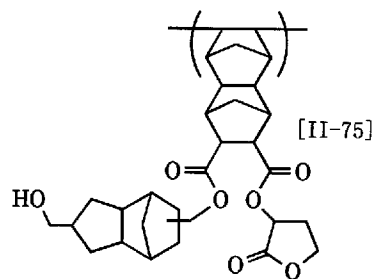
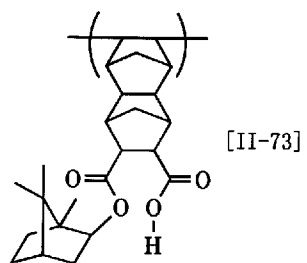
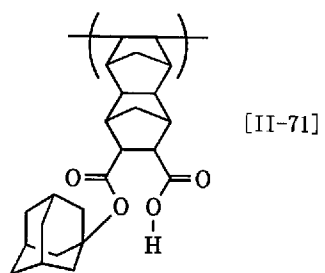
50



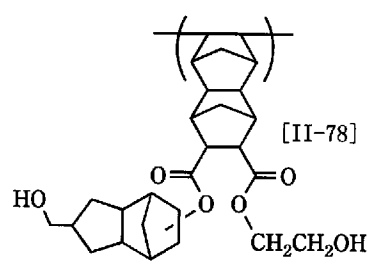
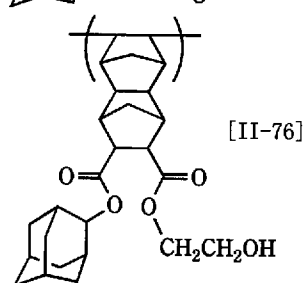
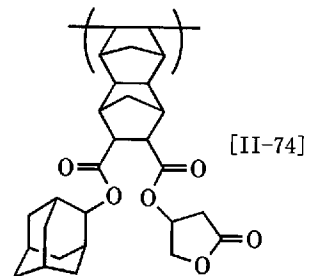
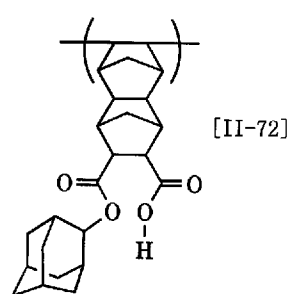
【0145】

【化61】

81

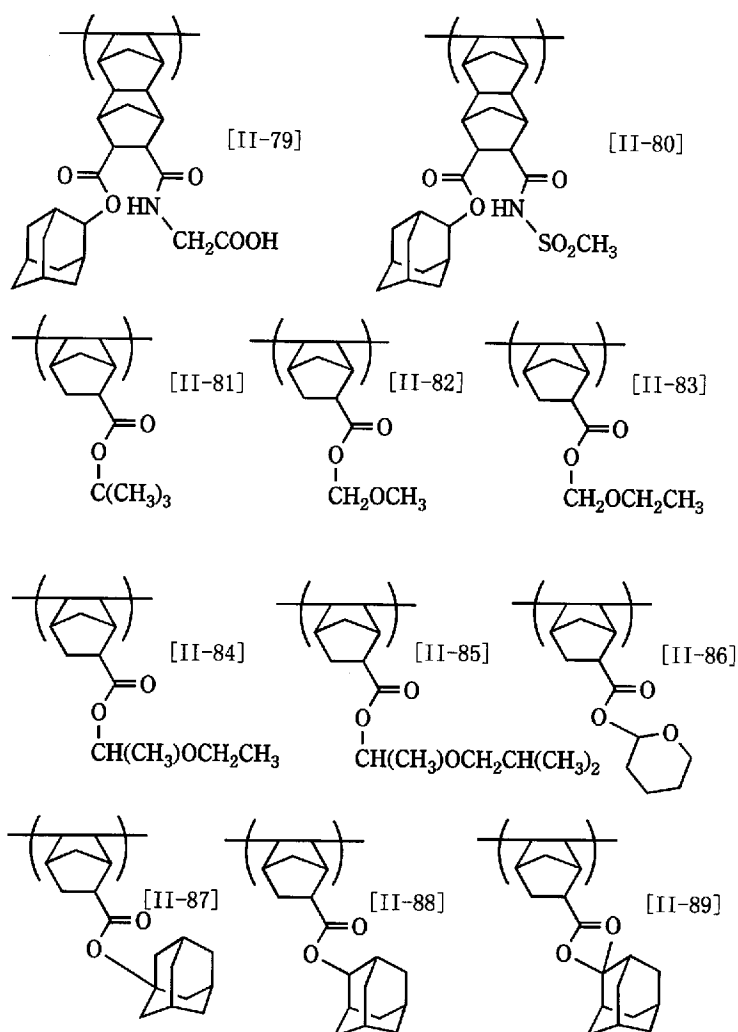


82



【0 1 4 6】

【化 6 2】

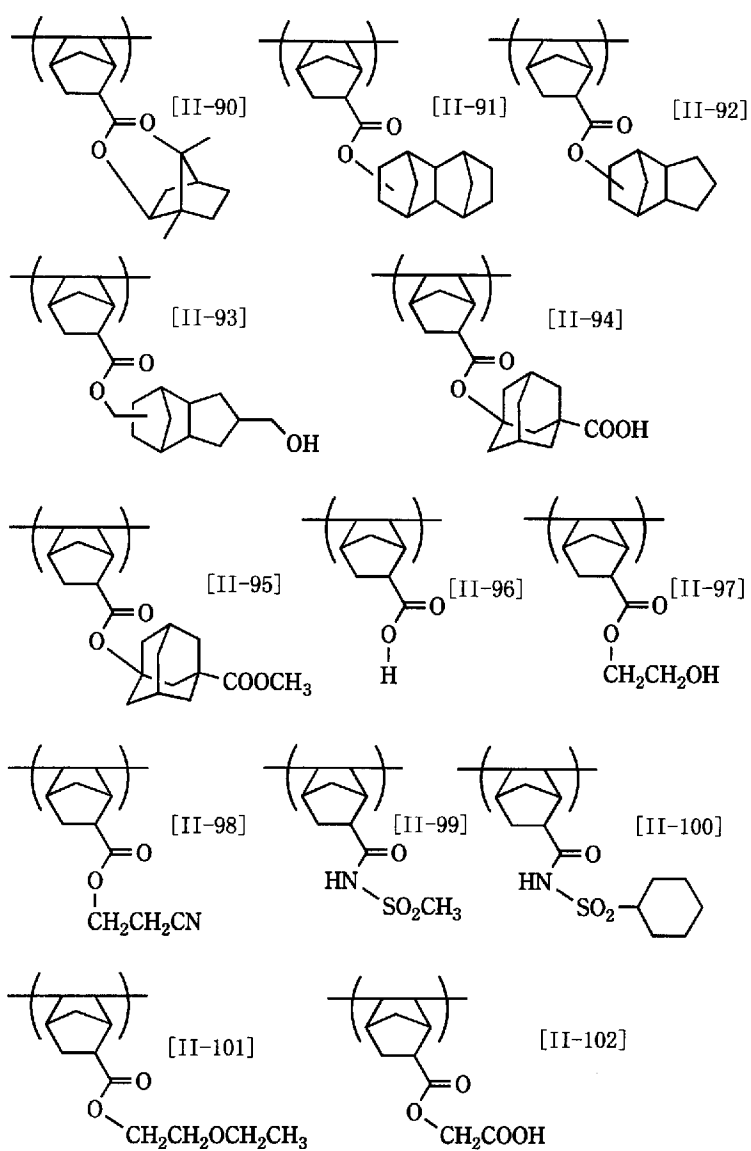


【0147】

【化63】

85

86

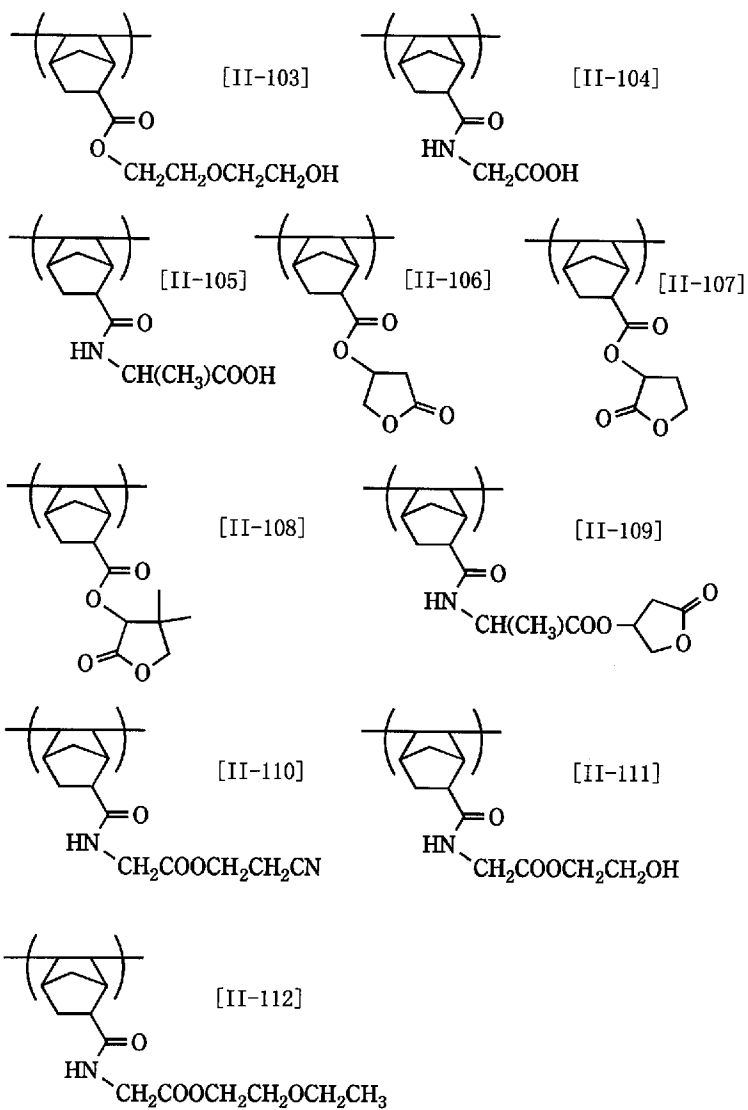


【0148】

【化64】

87

88



30

【 0 1 4 9 】

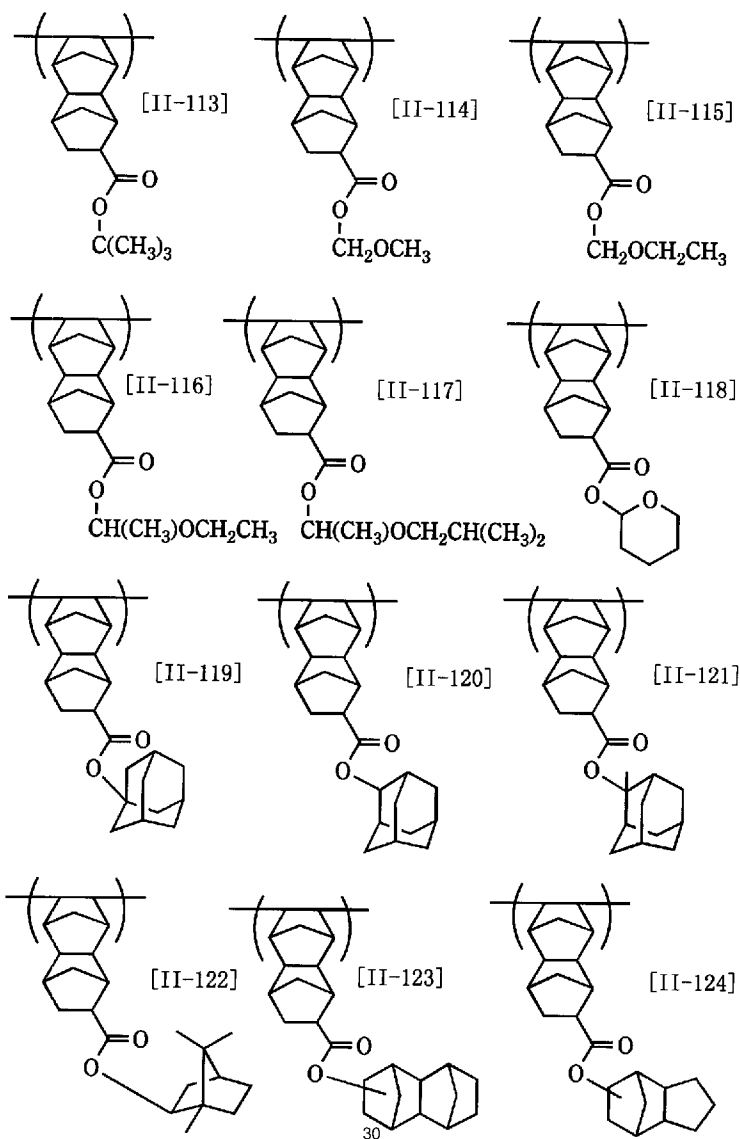
【 化 6 5 】

40

50

89

90

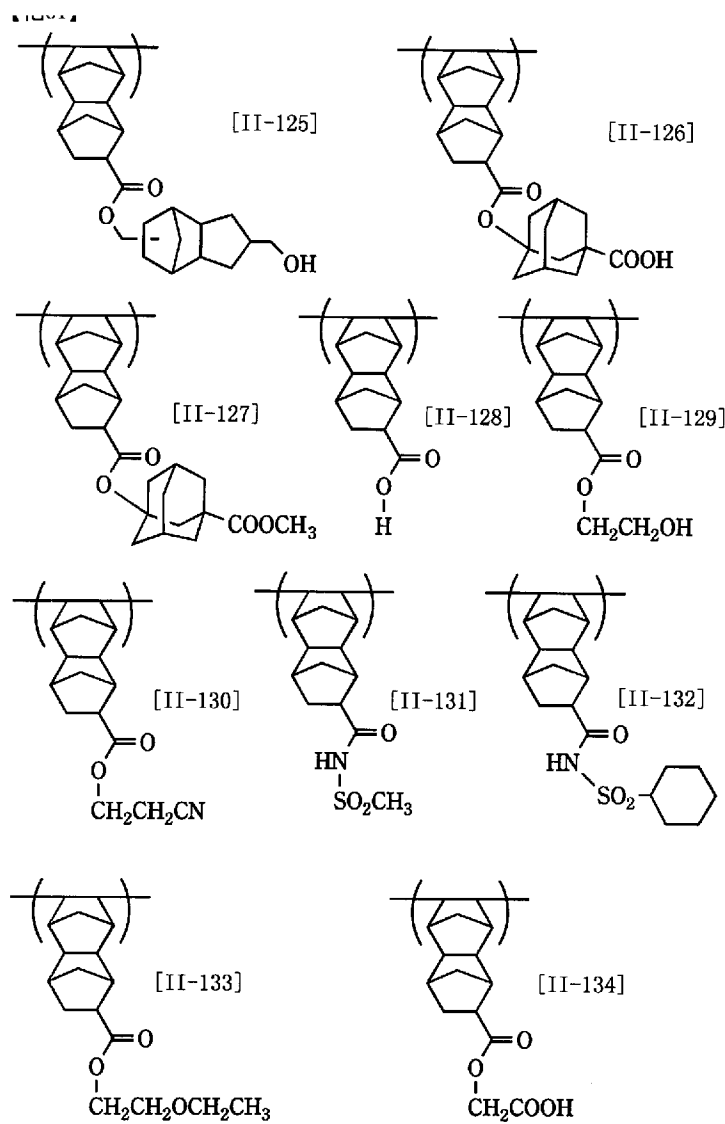


【0150】

【化66】

91

92

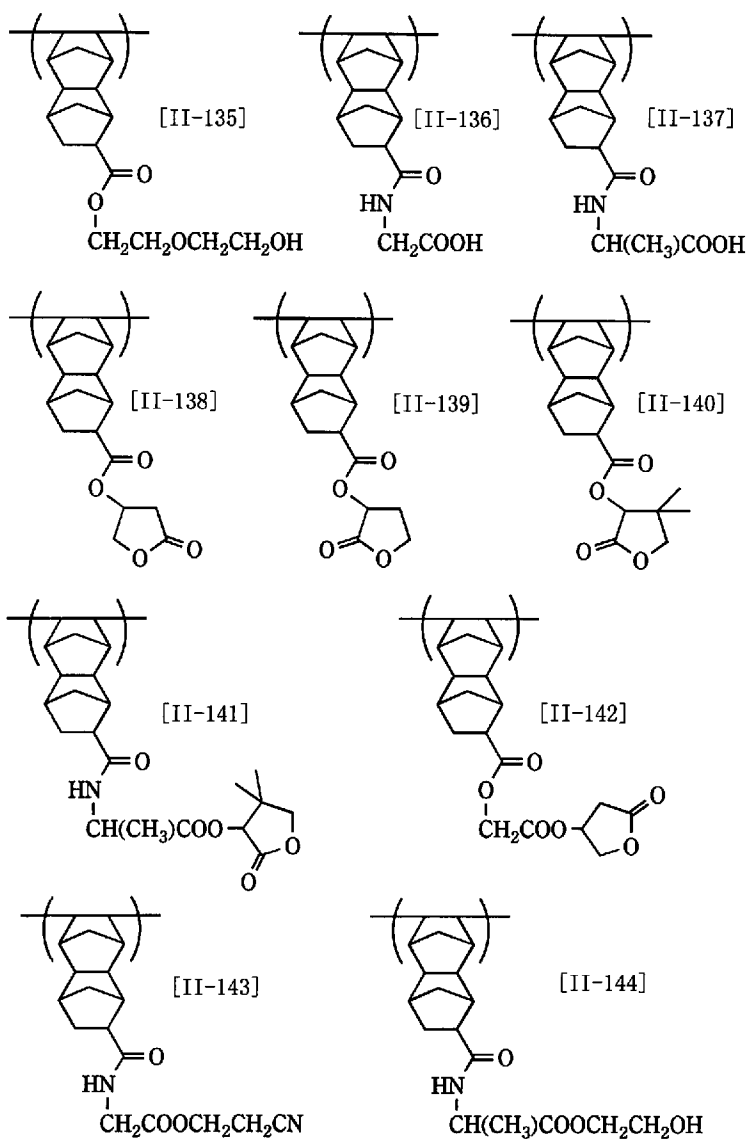


30

【0151】

【化67】

40

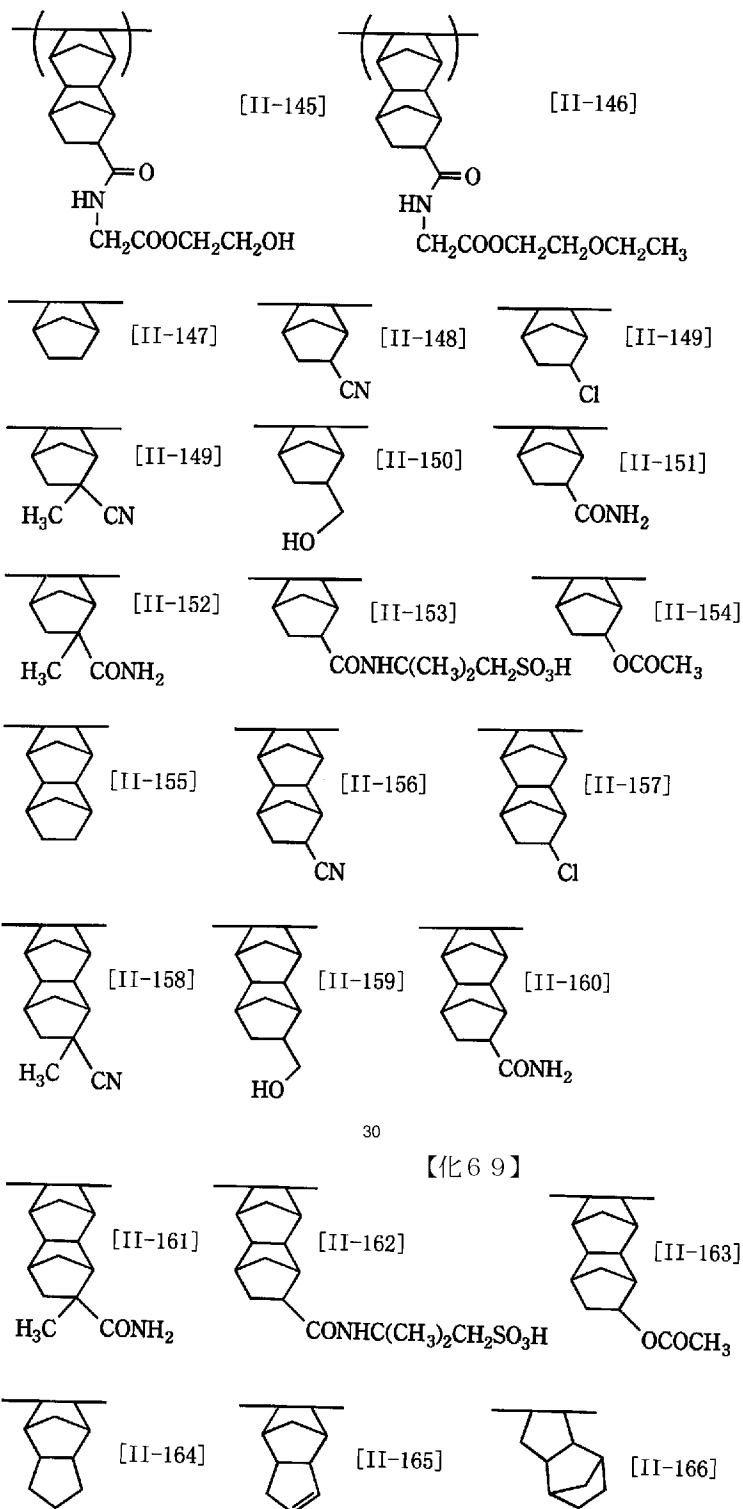


【 0 1 5 2 】

【 化 6 8 】

95

96



30

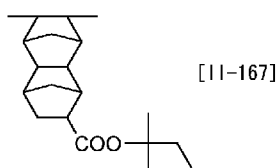
【 0 1 5 3 】

【 化 6 9 】

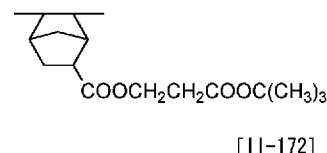
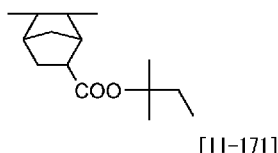
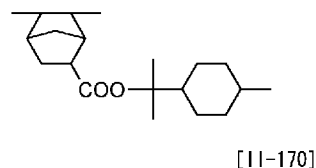
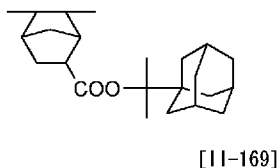
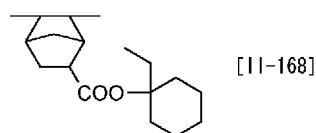
【 0 1 5 4 】

【 化 7 0 】

97

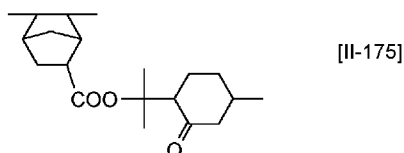
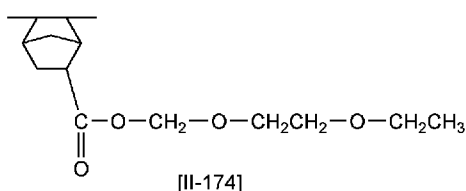
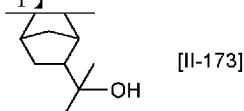


98



【0155】

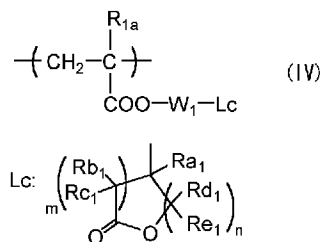
【化71】



【0156】本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式(IV)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0157】

【化72】



【0158】一般式(IV)中、R1aは、水素原子又はメチル基を表す。W1は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み

合わせを表す。Ra1, Rb1, Rc1, Rd1, Re1は各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。m, nは各々独立に0~3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【0159】Ra1~Re1の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

【0160】一般式(IV)において、W1のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。—[C(Rf)(Rg)]r1—上記式中、Rf、Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r1は1~10の整数である。

【0161】上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基として

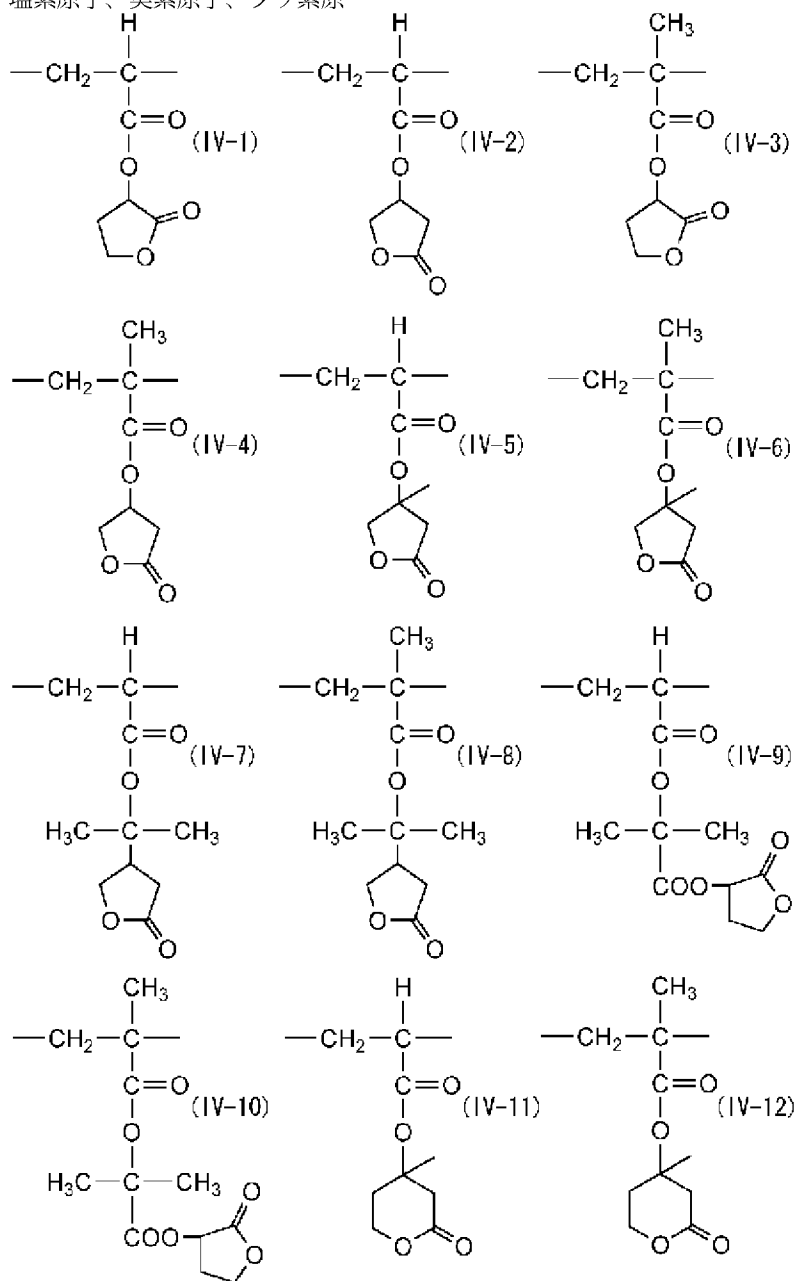
は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原

子、沃素原子等を挙げることができる。

【0162】以下、一般式(IV)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0163】

【化73】

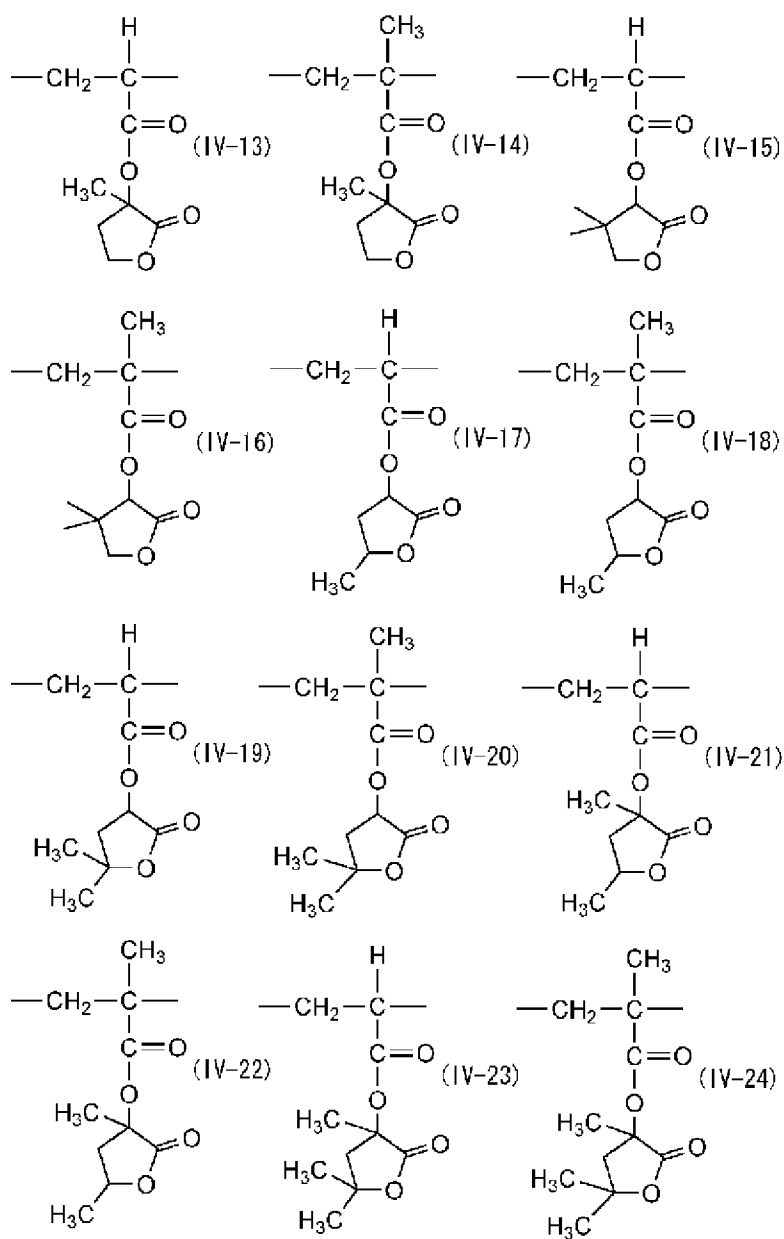


【0164】

【化74】

101

102

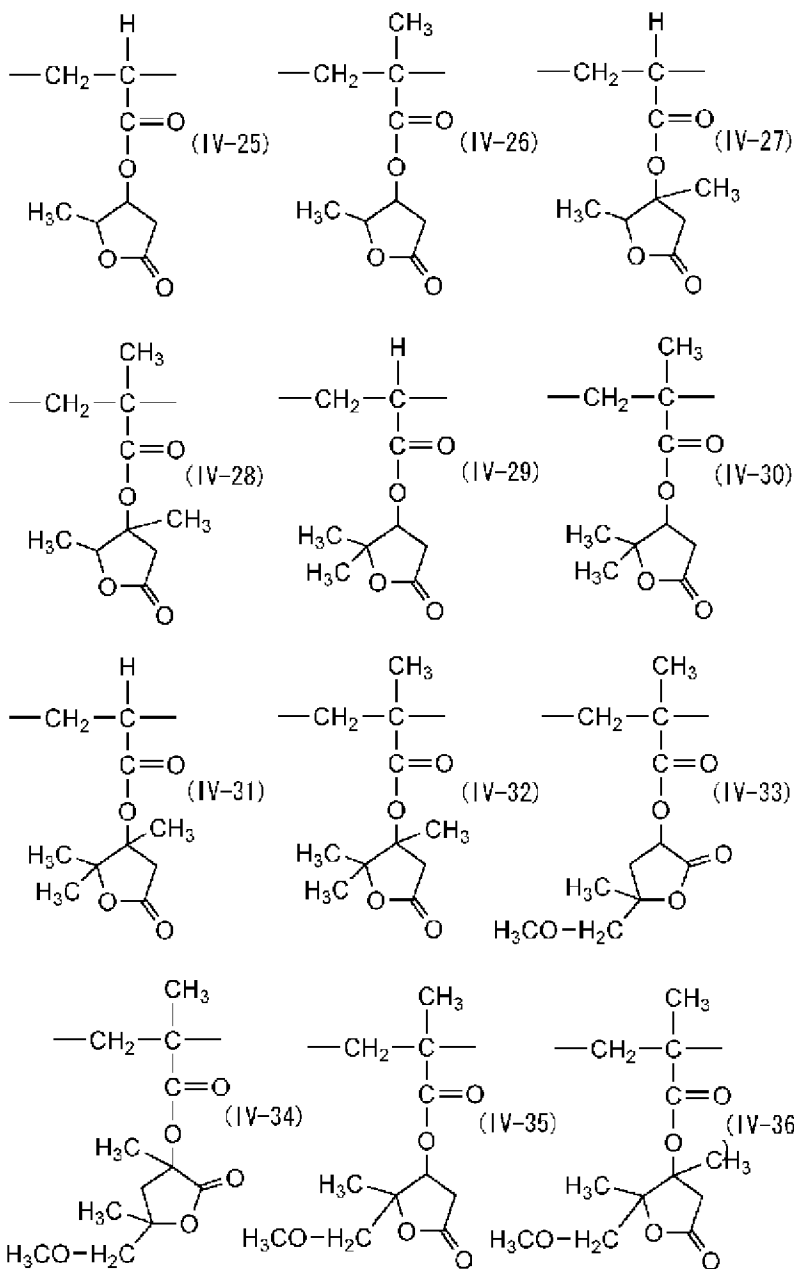


【0165】

【化75】

103

104

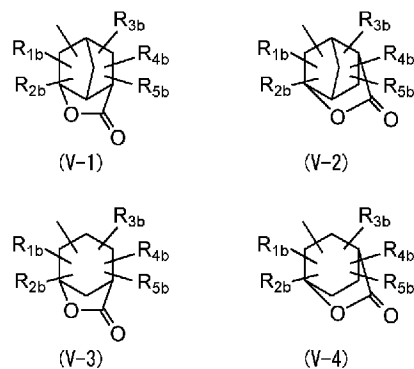


【0166】上記一般式(IV)の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から(IV-17)～(IV-36)が好ましい。更に一般式(IV)の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0167】また、下記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含有しても良い。

【0168】

【化76】



【0169】一般式(V-1)～(V-4)において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

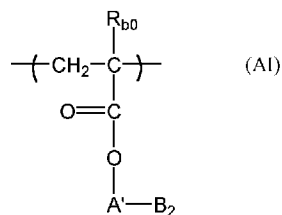
【0170】一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3 ~ 8 員環が挙げられる。なお、一般式 (V-1) ~ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0171】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2 ~ 5 のアシル基、炭素数 2 ~ 5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0172】一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも 1 つが上記一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有するもの（例えば $-COOR_5$ の R_5 が一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を表す）、又は下記一般式 (A1) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0173】

【化 77】

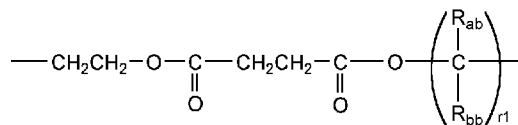
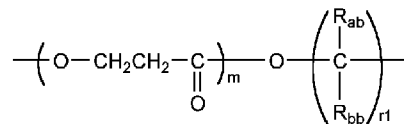
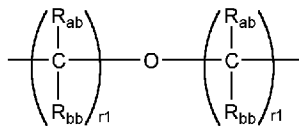
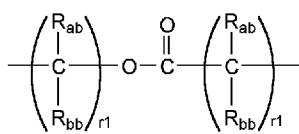
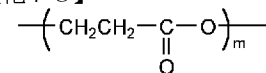


【0174】一般式 (A1) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ~ (V-4) における R_{1b} としてのアルキル基が有してい

てもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。 R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。 A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。 B_2 は、一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。 A' において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0175】

【化 78】



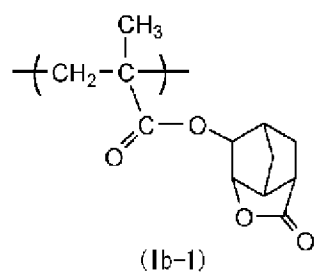
【0176】上記式において、 R_{ab} 、 R_{bb} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。 $r1$ は 1 ~ 10 の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数を表す。 m は 1 ~ 3 の整数、好ましくは 1 又は 2 を表す。

【0177】以下に、一般式 (A1) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

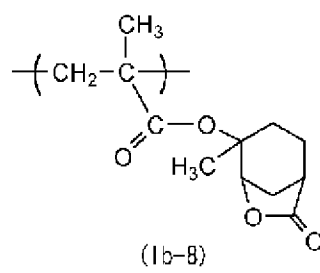
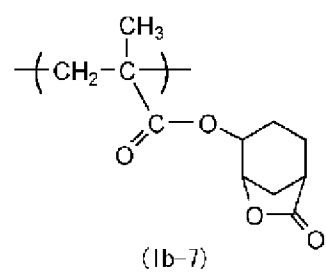
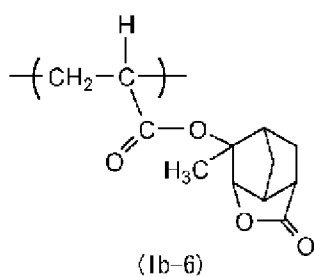
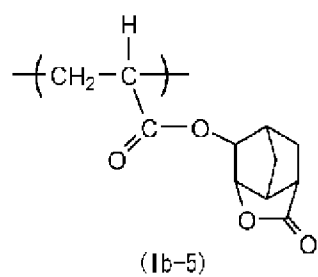
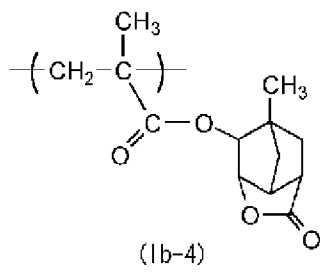
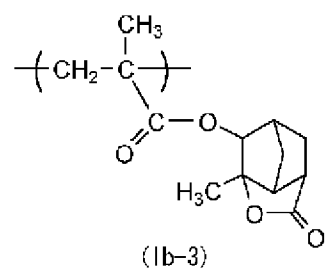
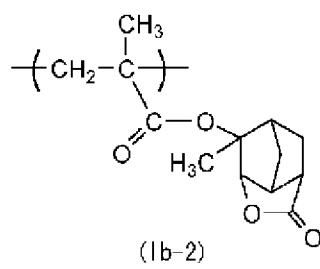
【0178】

【化 79】

107



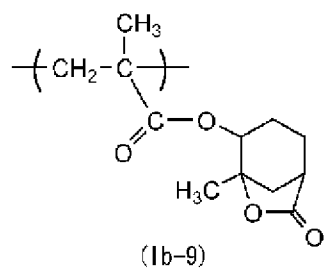
108



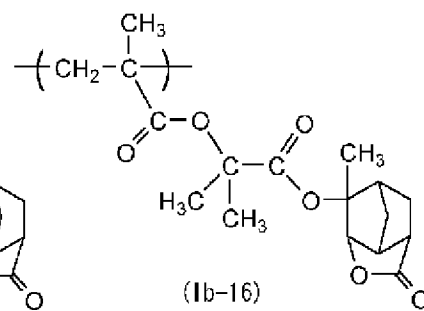
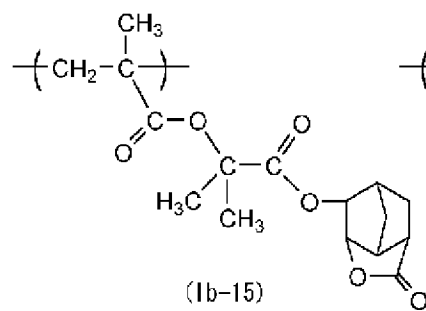
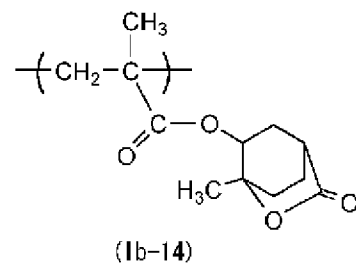
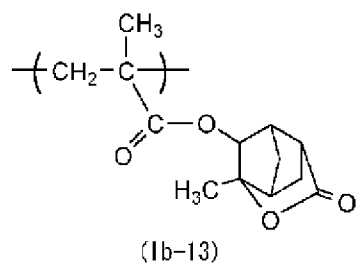
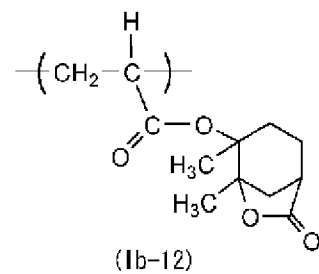
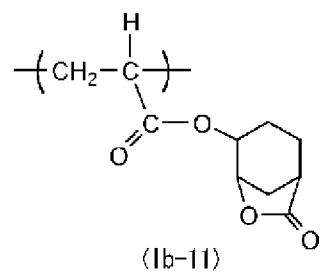
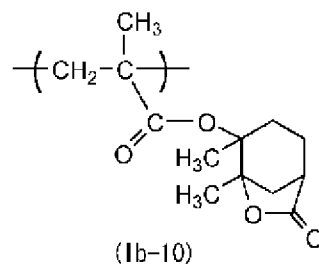
【 0 1 7 9 】

【 化 8 0 】

109



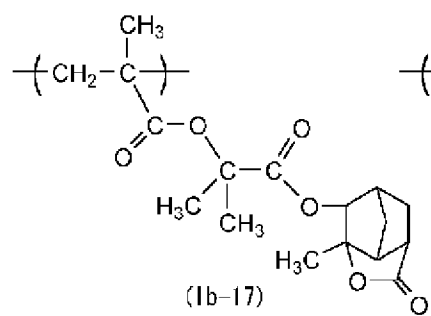
110



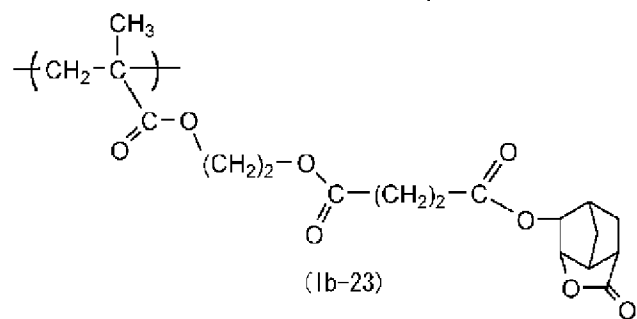
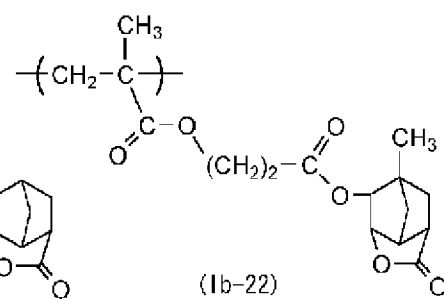
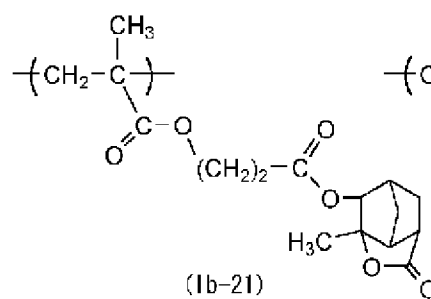
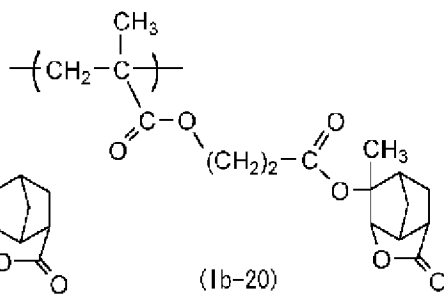
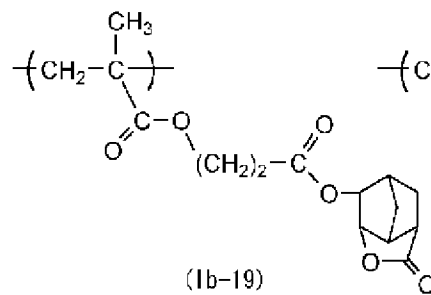
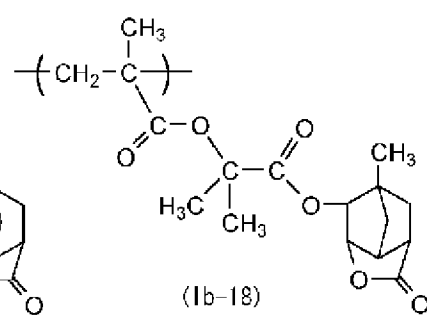
【 0 1 8 0 】

【 化 8 1 】

111



112

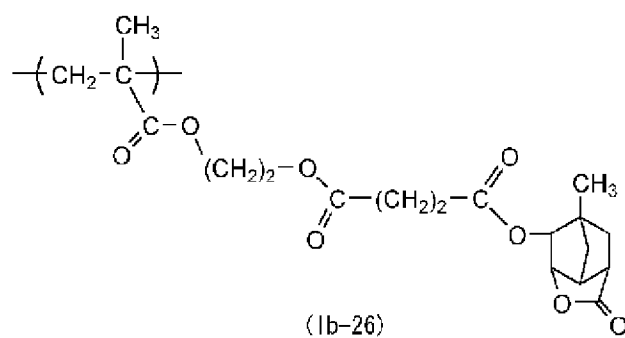
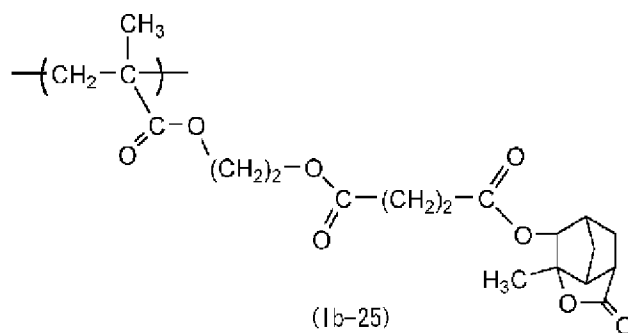
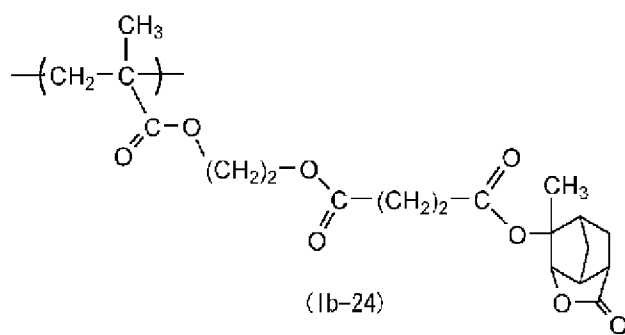


【0 1 8 1】

【化 8 2】

113

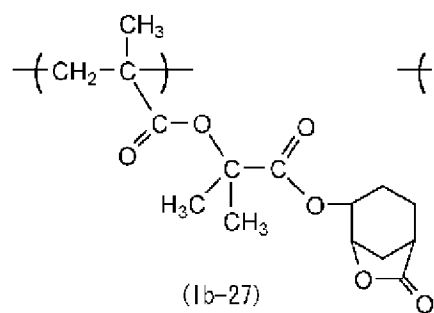
114



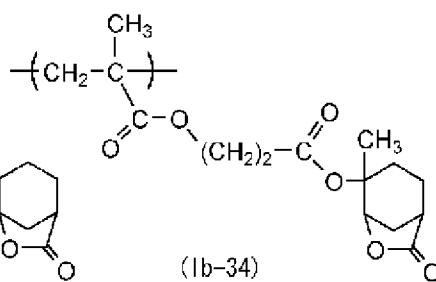
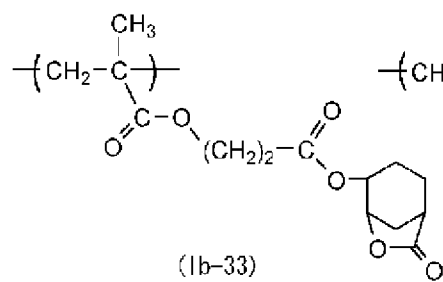
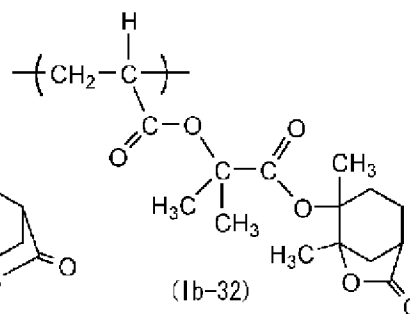
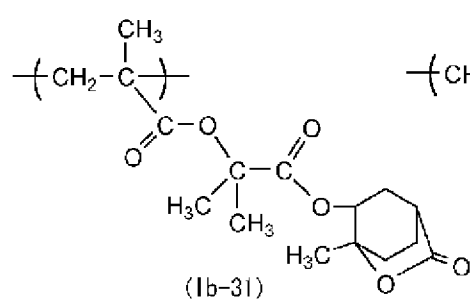
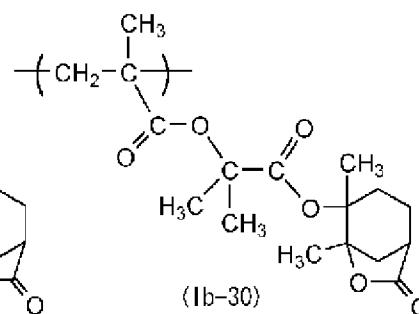
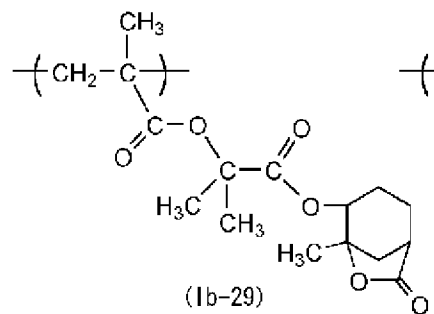
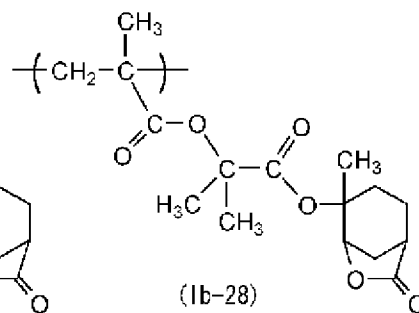
【 0 1 8 2 】

30 【化 8 3】

115



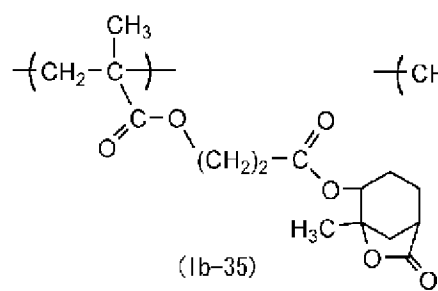
116



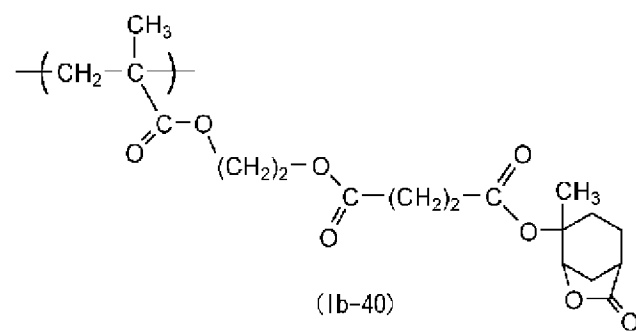
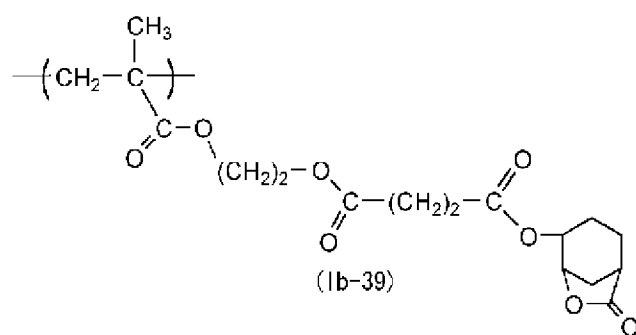
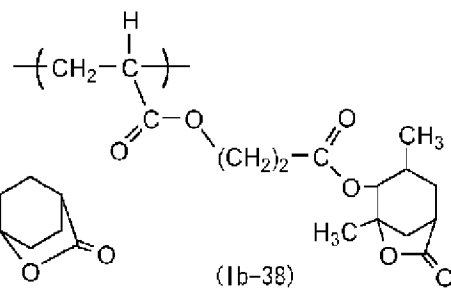
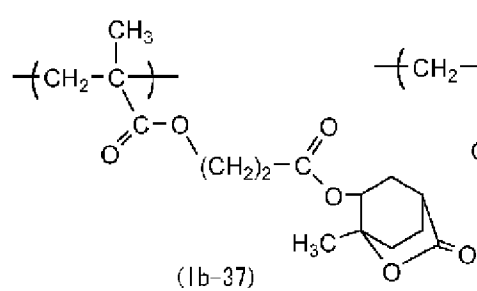
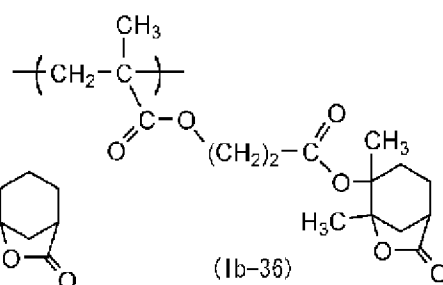
【0183】

【化84】

117



118

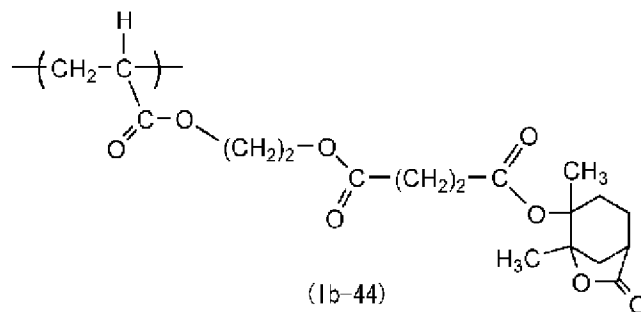
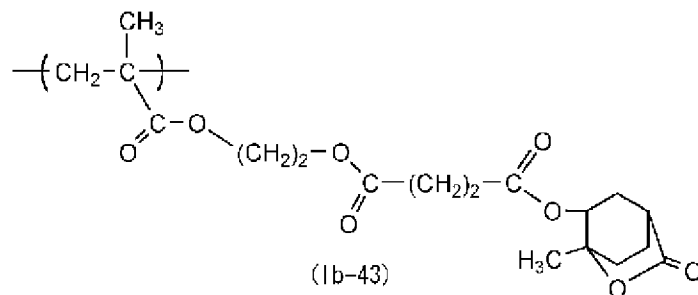
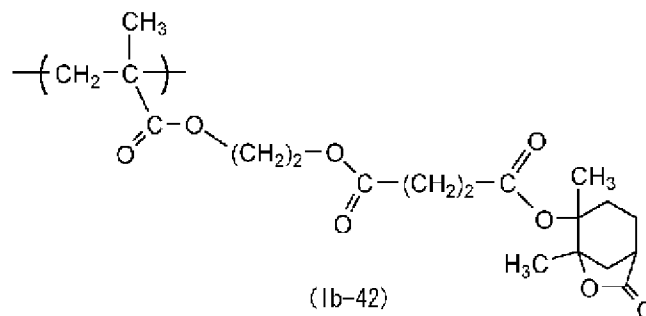
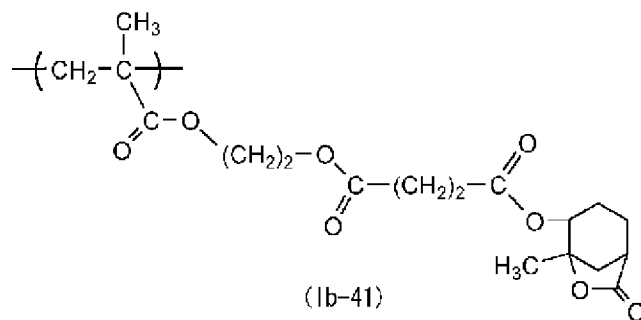


【0 1 8 4】

【化 8 5】

119

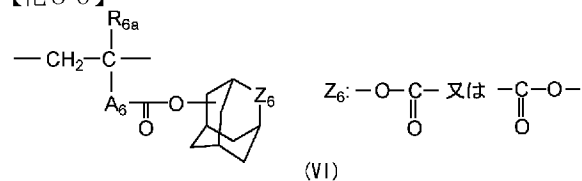
120



【0185】また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0186】

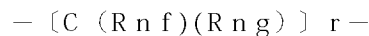
【化86】



【0187】一般式 (VI) において、A₆は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表

す。R_{6a}は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

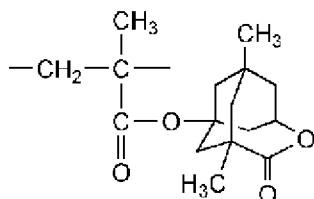
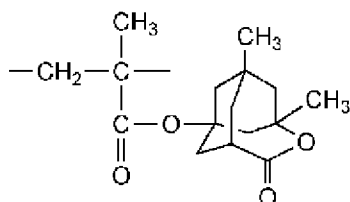
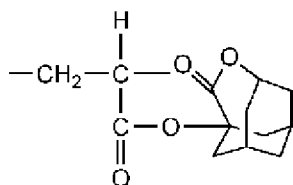
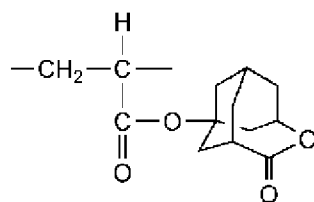
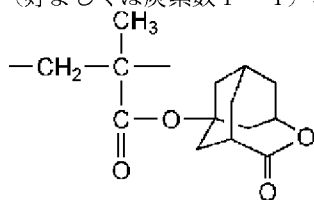
【0188】一般式 (VI) において、A₆のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、R_{nf}、R_{ng}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エト

キシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r は 1～10 の整数である。一般式 (VI) において、A₆ のシクロアルキレン基としては、炭素数 3 から 10 個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0189】Z₆ を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～4）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 1～5）、アシル基（例えば、ホルミル基、ベンゾイル基）、アシロキシ基（例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、アルキル基（好ましくは炭素数 1～4）、カ



【0193】

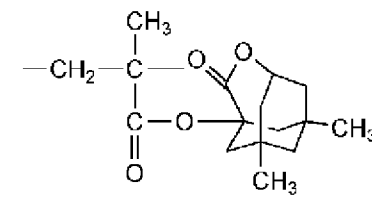
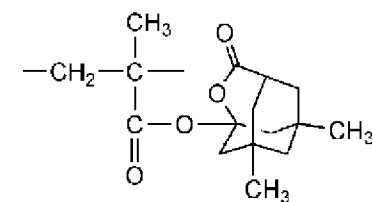
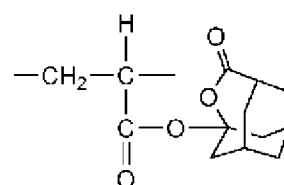
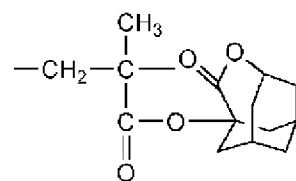
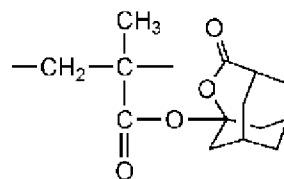
ルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基 (-CONHSO₂CH₃等) が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～4）等で置換されていてもよい。

【0190】一般式 (VI) において、A₆ に結合しているエステル基の酸素原子は、Z₆ を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

10 【0191】以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

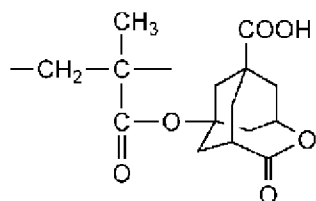
【0192】

【化 87】

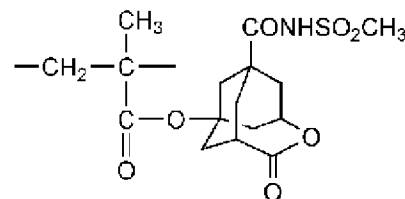
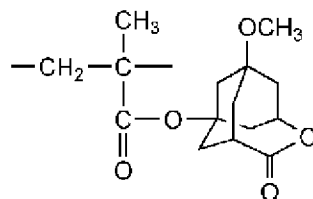
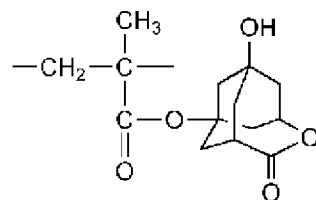
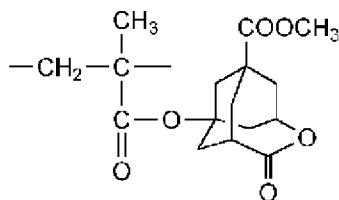
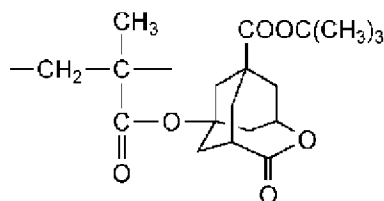


【化 88】

123



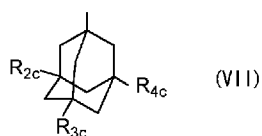
124



【0194】更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0195】

【化89】



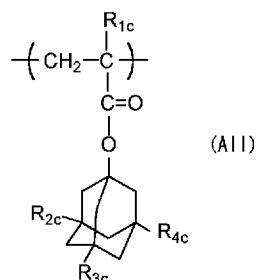
【0196】一般式 (VII) 中、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0197】一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

【0198】一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも1つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの (例えば $-\text{COO}R_5$ の R_5 が一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0199】

【化90】



20 【0200】一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

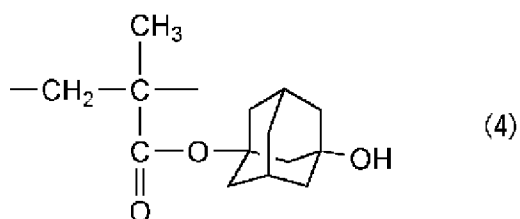
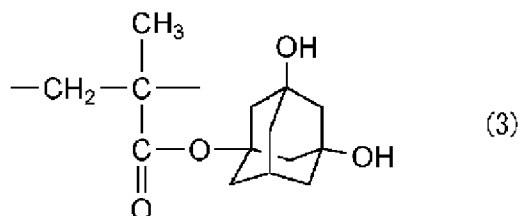
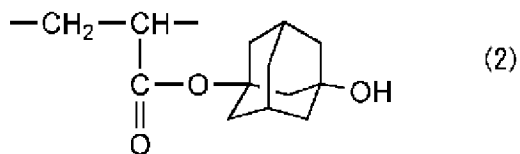
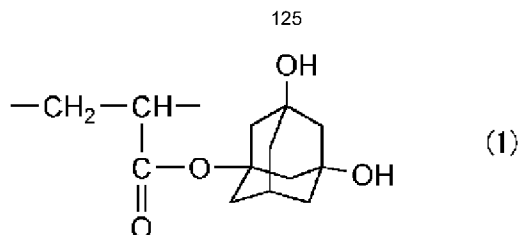
【0201】以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0202】

【化91】

30

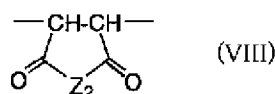
40



【0203】更に、下記一般式 (VIII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0204】

【化92】



【0205】一般式 (VIII) 中：Z₂は、—O—又は—N (R₄₁) —を表す。ここでR₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は—OSO₂—R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0206】上記一般式 (VIII) に於いて、Z₂は、—O—又は—N (R₄₁) —を表す。ここでR₄₁は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は—OSO₂—R₄₂を表す。R₄₂は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【0207】上記R₄₁及びR₄₂におけるアルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。上記R₄₁及びR₄₂におけるハロアルキル

126

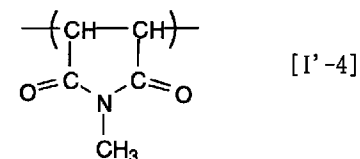
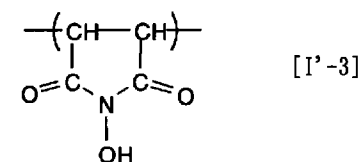
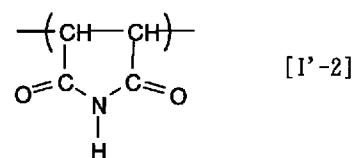
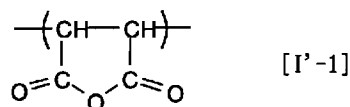
基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記R₄₂におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0208】R₄₁及びR₄₂としてのアルキル基及びハロアルキル基、R₄₂としてのシクロアルキル基又は樟脳残基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、アシル基（好ましくは炭素数2～5、例えばホルミル基、アセチル基等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～5、例えばアセトキシ基）、アリール基（好ましくは炭素数6～14、例えばフェニル基）等を挙げることができる。

【0209】上記一般式 (VIII) で表される繰り返し単位の具体例として次の [I'-1] ～ [I'-7] が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0210】

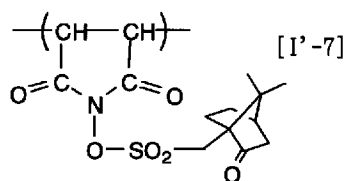
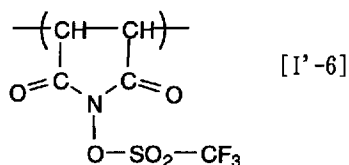
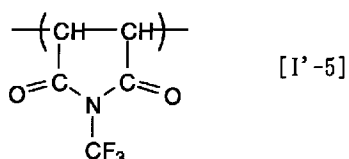
【化93】



【0211】

【化94】

127



【0212】(b)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現象液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0213】このような繰り返し単位としては、下記の単体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0214】具体的には、以下の単体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート):アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

128

【0215】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート):メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0216】アクリルアミド類:アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0217】メタクリルアミド類:メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0218】アリル化合物:アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0219】ビニルエーテル類:アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0220】ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0221】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フ

【0222】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0223】その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0224】酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0225】本発明の酸分解性樹脂の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

(1) 上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの (側鎖型)

(2) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位を含有するもの (主鎖型) 但し、(2) においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

(3) 一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び (メタ) アクリレート構造を有するもの (ハイブリッド型)

【0226】酸分解性樹脂中、一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 30 ~ 70 モル% が好ましく、より好ましくは 35 ~ 65 モル%、更に好ましくは 40 ~ 60 モル% である。酸分解性樹脂中、一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位中 10 ~ 60 モル% が好ましく、より好ましくは 15 ~ 55 モル%、更に好ましくは 20 ~ 50 モル% である。

【0227】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位と上記一般式 (II-AB) で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して 99 モル% 以下が好ましく、より好ましくは

90 モル% 以下、さらに好ましくは 80 モル% 以下である。本発明の組成物が A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0228】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤 (アゾ系開始剤、パーオキサイドなど) を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は 20 重量% 以上であり、好ましくは 30 重量% 以上、さらに好ましくは 40 重量% 以上である。反応温度は 10 °C ~ 150 °C であり、好ましくは 30 °C ~ 120 °C、さらに好ましくは 50 ~ 100 °C である。

【0229】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレン換算値として、好ましくは 1,000 ~ 200,000 である。重量平均分子量が 1,000 未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000 を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

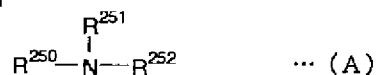
【0230】本発明のポジ型感光性組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中 40 ~ 99.99 重量% が好ましく、より好ましくは 50 ~ 99.97 重量% である。

【0231】(c) 塩基性化合物

本発明の組成物に有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性向上及び P E D による線巾変化が少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式 (A) ~ (E) 構造を挙げるができる。

【0232】

【化 9 5】



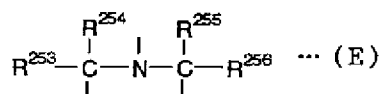
【0233】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹ 及び R²⁵² は、同一

131

又は異なり、水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアミノアルキル基、炭素数 1～12 のヒドロキアルキル基又は炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R²⁵¹ と R²⁵² は互いに結合して環を形成してもよい。

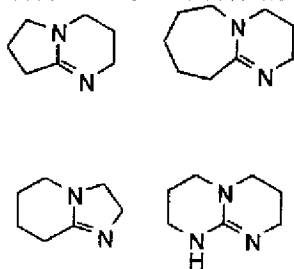
【0234】

【化96】



【0235】（式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵ 及び R²⁵⁶ は、同一又は異なり、炭素数 1～6 のアルキル基を示す）

【0236】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物である。窒素含有環状



【0240】上記の中でも、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エンが特に好ましい。

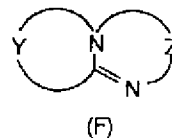
【0241】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダザリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げら

132

化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（F）で表される化合物が挙げられる。

【0237】

【化97】

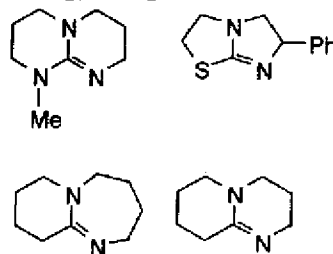


10

【0238】上記式（F）中、Y、Z は、同一又は異なって、直鎖、分岐、あるいは環状アルキレン基を表す。これらアルキレン基はヘテロ原子を含んでいてもよいし、置換されていてもよい。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数 2～10 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 2～5 のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数 1～6 個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。一般式（F）で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0239】

【化98】



れる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0242】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノ

ピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0243】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、ポジ型フォトレジスト組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0244】(d)有機溶剤

本発明のポジ型感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0245】界面活性剤

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、界面活性剤を含有することが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エス

テル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロンNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の中でも、(e)成分としてフッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗布性、現像欠陥低減の点で好ましい。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。界面活性剤の添加量は、組成物中の全固形分に対して、0.01~2重量%、好ましくは0.01~1重量%である。

【0246】(f)形成するレジスト膜のTg(ガラス転移点)を変化させる低分子化合物形成するレジスト膜のTg(ガラス転移点)を変化させる低分子化合物としては、Tgを上昇させる化合物とTgを低下させる化合物の2種類が考えられるが、そのどちらを使用してもよい。即ち、形成するレジスト膜のTgを変化させたい温度に合わせ、上昇させたい場合と低下させたい場合に使い分けることができる。勿論、そのバランスをとる為に、低下させる低分子化合物と上昇させる低分子化合物の2種類を併用してもよい。その低分子化合物が、レジスト膜のTgを上昇させるか、或いは低下させるかは、そのレジスト膜によって異なる為、どの低分子化合物が上昇させるか、或いは低下させるかは一概に決められない。従って、一般に知られている低分子化合物を添加する、ということでこれらの効果を満たすことができる。即ち、一般に知られている可塑剤、架橋剤、アルカリ溶解促進剤、保湿剤、アルコール、酸分解型化合物等のあらゆる低分子化合物を使用することができる。勿論、これらの例に限定されず、レジスト膜のTgを変化させる低分子化合物であれば、何を用いてもよい。好ましい低分子化合物は、分子量が2,000以下であり、より好ましくは1,000以下である。

【0247】《使用方法》本発明のポジ型感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。すなわち、上記ポジ

型感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。塗布後、所望の温度に加熱してレジスト膜を形成する。次いで、レジスト膜に所定のマスクを通して露光し、後加熱処理を行った後に現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0248】現像工程では、現像液を次のように用いる。ポジ型感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0249】本発明に於いては、現像の後に、後加熱処理よりも15℃以上高い温度に加熱してサーマルフロー処理を行う。サーマルフロー処理に於ける加熱温度は、後加熱処理（通常、90℃～130℃）よりも15℃～70℃高い温度とすることが好ましく、後加熱処理より

も15℃～50℃高い温度とすることがより好ましい。また、サーマルフロー処理時間は、15秒間～120秒間とすることが好ましく、30秒間～120秒間とすることがより好ましく、60秒間～120秒間とすることが特に好ましい。本発明のポジ型感光性組成物は、上記の如く広い加熱温度範囲を有していることにより、サーマルフロー温度制御が容易である。

【0250】

【実施例】以下本発明を実施例により例証するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0251】1. 樹脂の合成例

合成例（1） 樹脂（1）の合成（側鎖型）

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン／テトラヒドロフラン＝5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水／ISOプロピルアルコール＝1/1の混合溶媒3Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂（1）を回収した。C¹³ NMRから求めたポリマー組成比は46/54であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は10700であった。

【0252】上記合成例（1）と同様の操作で樹脂（2）～（18）を合成した。以下に上記樹脂（2）～（18）の組成比、分子量を示す。（繰返し単位1、2、3、4は構造式の左からの順番である。）

【0253】

【表1】

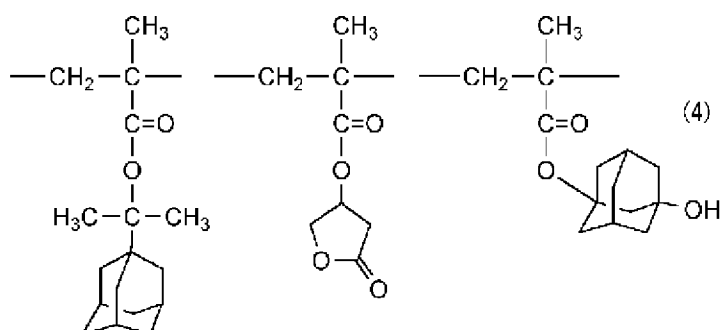
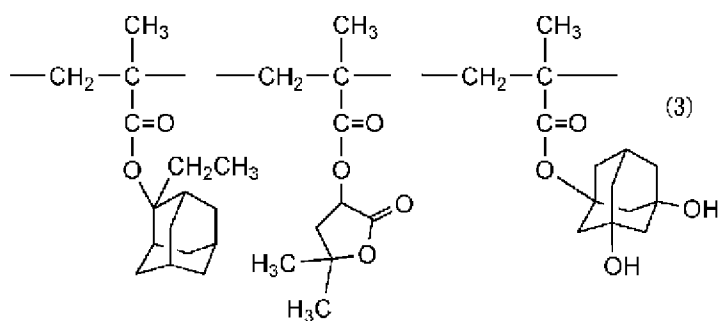
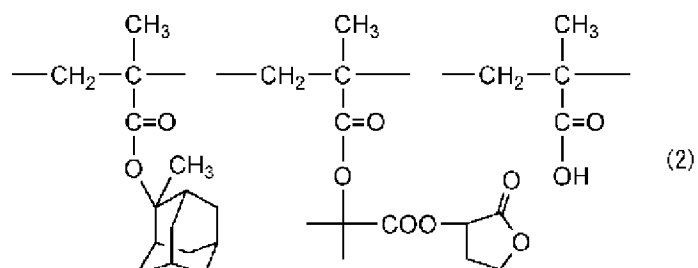
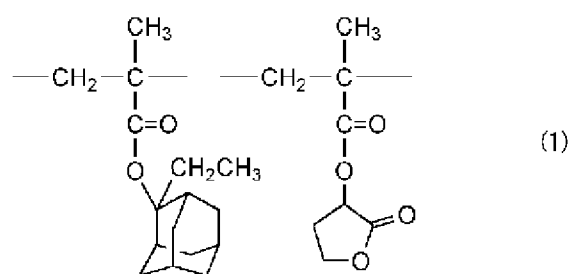
表 1

樹脂	繰り返し単位 1 (mol%)	繰り返し単位 2 (mol%)	繰り返し単位 3 (mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	分子量
2	53	40	7		13400
3	46	34	20		9400
4	42	31	27		8300
5	49	42	9		9900
6	42	30	28		10300
7	39	35	26		8900
8	46	22	30	2	12900
9	42	20	32	6	11600
10	46	42	12		9200
11	38	32	30		11300
12	42	18	38	2	13800
13	38	31	29	2	11100
14	50	31	19		11700
15	35	6	16	43	13200
16	50	20	20	10	11500
17	50	40	10		12300
18	40	10	40	10	11300

【0 2 5 4】また、以下に上記樹脂（１）～（１８）の 20 【0 2 5 5】
構造を示す。 【化 9 9】

139

140

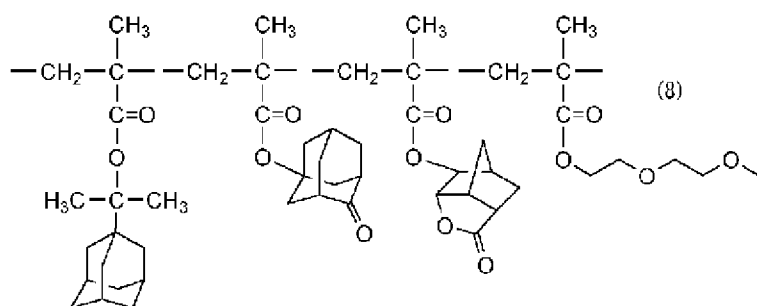
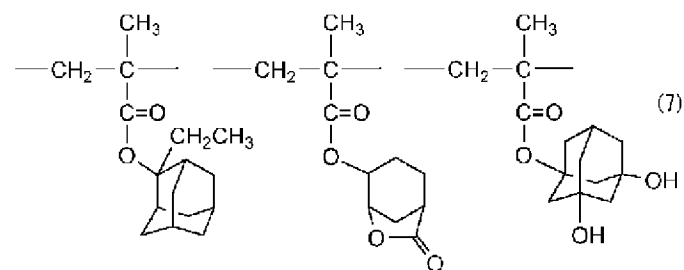
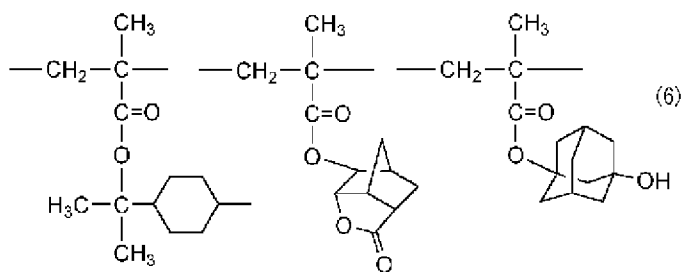
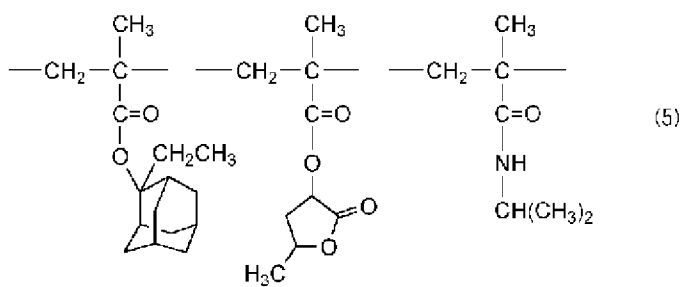


【0 2 5 6】

【化 1 0 0】

141

142



【0 2 5 7】

【化 1 0 1】

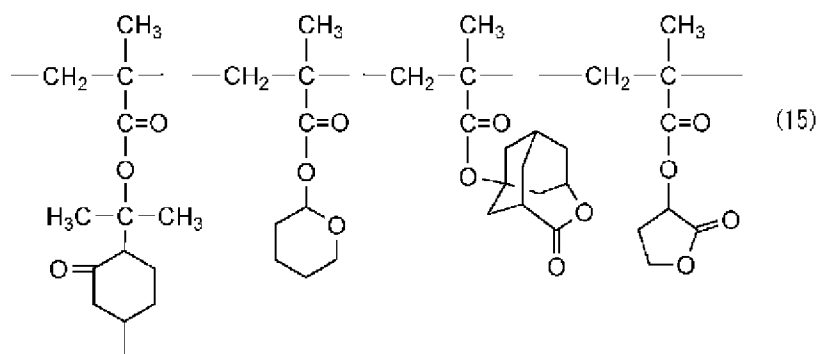
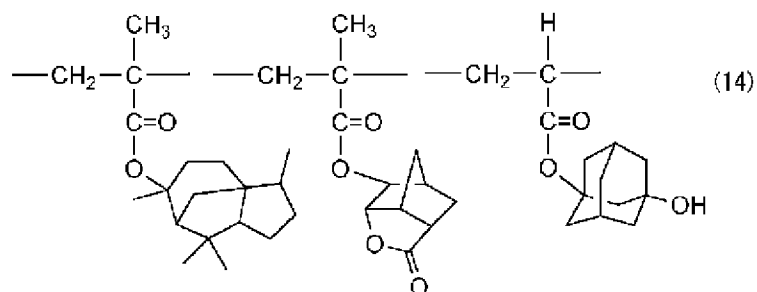
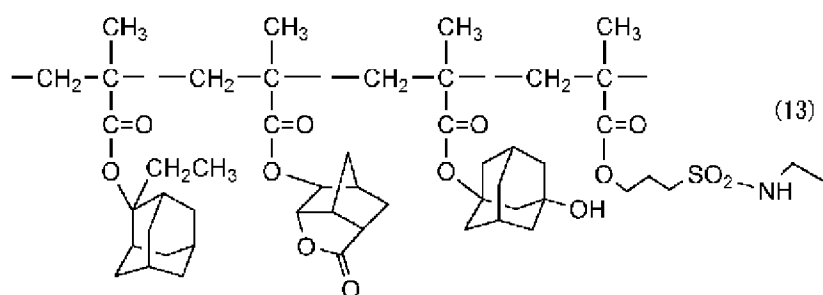
144



【化 1 0 2】

145

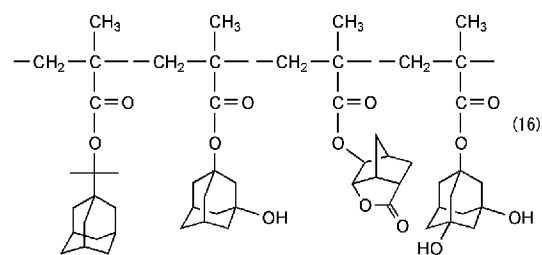
146



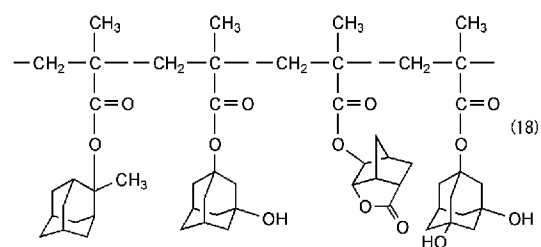
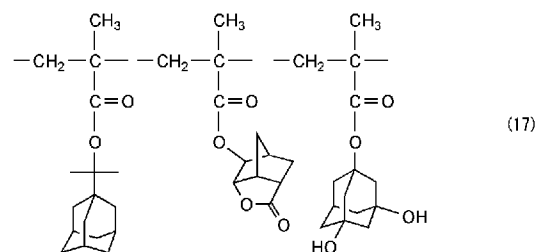
【0 2 5 9】

【化 1 0 3】

30



40



型)

ノルボルネンカルボン酸 t ブチルエステル、ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステルと無水マレイン酸（モル比 40/10/50）および THF（反応温度 60 重量%）をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下 60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤 V-601 を 2 mol% 加え反応を開始させた。12 時間加熱した。得られた反応混合物をテトラヒドロフランで 2 倍に希釈した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール = 1/1 の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂 (19) を得た。得られた樹脂

(19) の GPC による分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で 8300（重量平均）であった。また、NMR スペクトルより樹脂 (1) のノルボルネンカルボン酸 t ブチルエステル/ノルボルネンカルボン酸ブチロラクトンエステル/無水マレイン酸繰り返し単位のモル比は 42/8/50 であることを確認した。

【0261】合成例 (2) と同様の方法で以下、樹脂 (20) ~ (30) を合成した。以下に上記樹脂 (20) ~ (30) の組成比、分子量を示す。（脂環オレフィン単位 1、2、3 は構造式の左からの順番である。）

【0262】

【表 2】

樹脂	脂環オレフィン 単位 1(mol%)	脂環オレフィン 単位 2(mol%)	脂環オレフィン 単位 3(mol%)	無水マレイン酸 (mol%)	分子量
20	35	15		50	8200
21	20	30		50	8600
22	36	14		50	9100
23	31	19		50	7900
24	35	5	10	50	8300
25	33	17		50	8500
26	38	12		50	8900
27	31	6	13	50	8100
28	33	7	10	50	9100
29	40	10		50	9300
30	34	16		50	8800

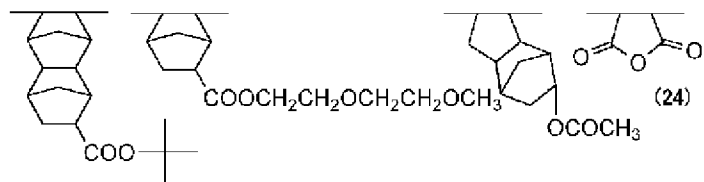
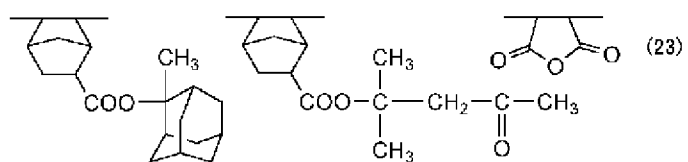
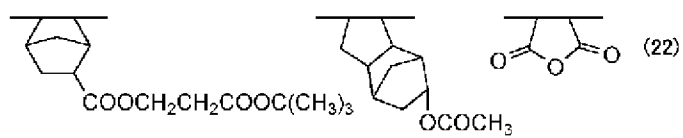
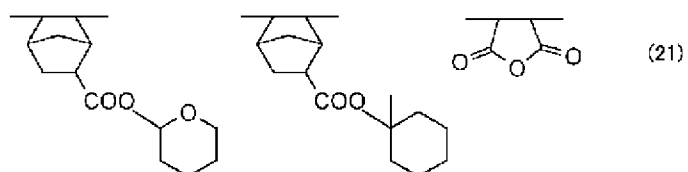
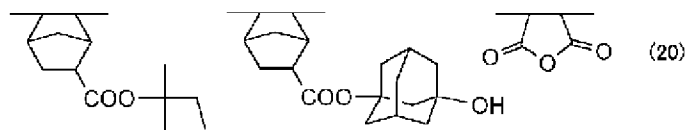
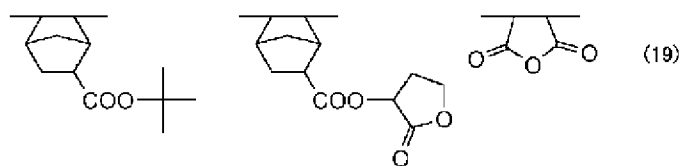
【0263】また、以下に上記樹脂 (19) ~ (30) の構造を示す。

【0264】

【化 104】

149

150



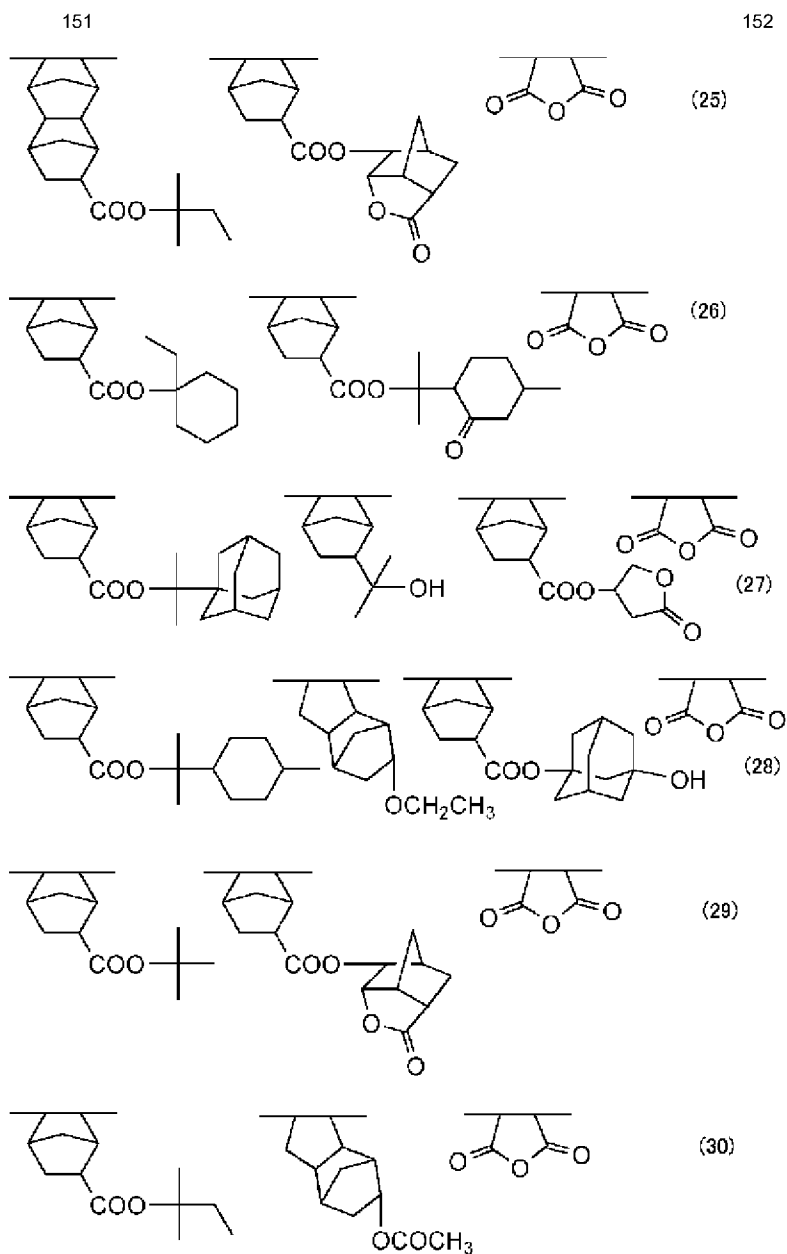
30

【 0 2 6 5 】

【 化 1 0 5 】

40

50



【0266】合成例（3） 樹脂（31）の合成（ハイブリッド型）

ノルボルネン、無水マレイン酸、*t*ブチルアクリレート、2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で35/35/20/10で反応容器に仕込み、テトラヒドロフランに溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1mol%加え反応を開始させた。8時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、反応混合液の5倍容量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、これをメチルエチルケトンに溶解し、5倍容量のヘキサン/*t*-ブチルメチルエーテル=1/1混合溶媒に

再沈し、析出した白色粉体を濾取、乾燥、目的物である樹脂（31）を得た。得られた樹脂（31）のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で12100（重量平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（1）の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/*t*ブチルアクリレート/2-メチルシクロヘキシル-2-プロピルアクリレートをモル比で32/39/19/10であった。

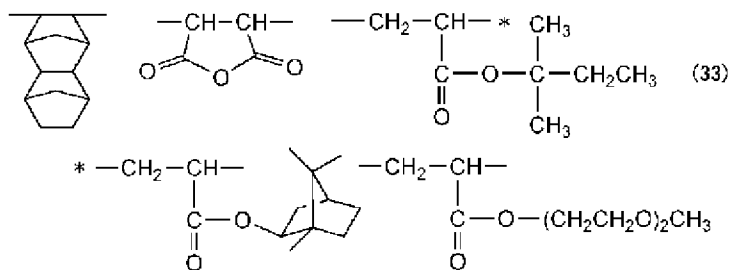
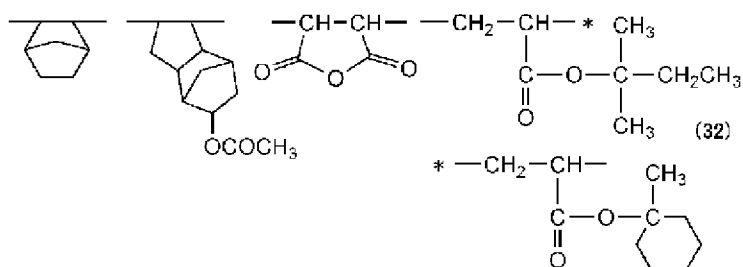
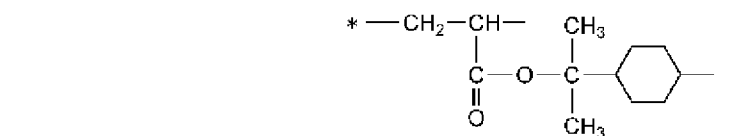
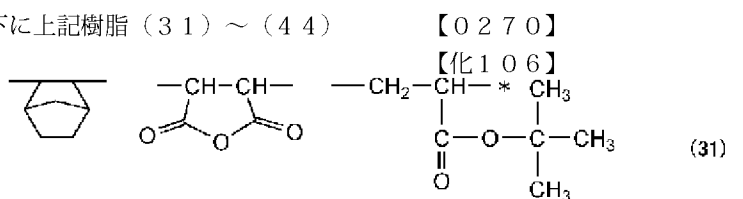
【0267】合成例（3）と同様の方法で以下、樹脂（32）～（44）を合成した。以下に上記樹脂（32）～（44）の組成比、分子量を示す。

【0268】

【表3】

樹脂	ノルボルネン類	酸無水物	(メタ)アクリレート	Mw
32	20/15	40	15/10	11900
33	32	37	20/8/3	10500
34	16	21	36/27	13900
35	15	22	34/29	12300
36	17	20	33/30	12400
37	18	24	32/26	13000
38	15	19	36/30	12700
39	15	20	29/10/26	13100
40	17	21	31/31	12800
41	18	17/3	30/32	13300
42	16	19	31/12/11/11	12600
43	20	22	58	14700
44	23	28	35/14	13300

【0269】また、以下に上記樹脂（31）～（44）の構造を示す。

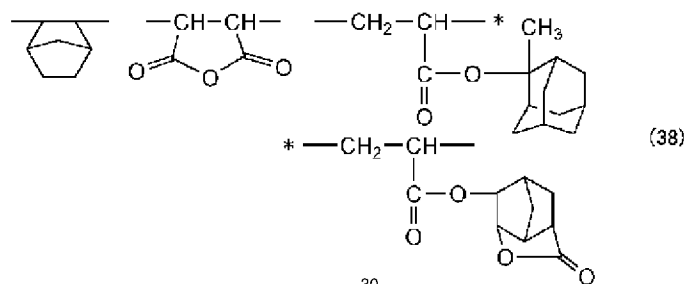
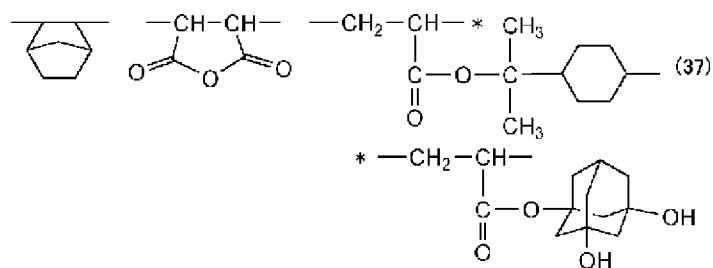
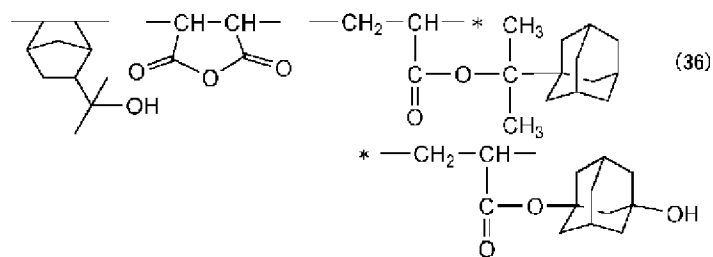
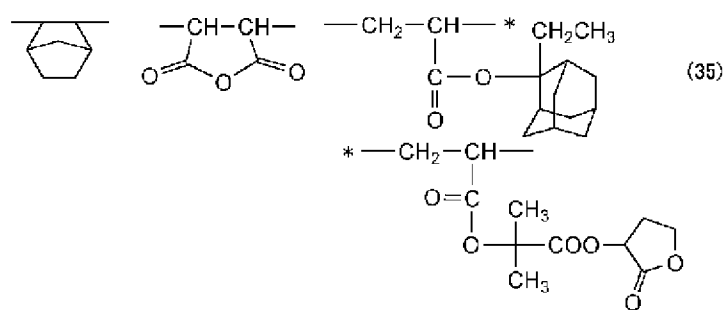


【0271】

【化107】

155

156



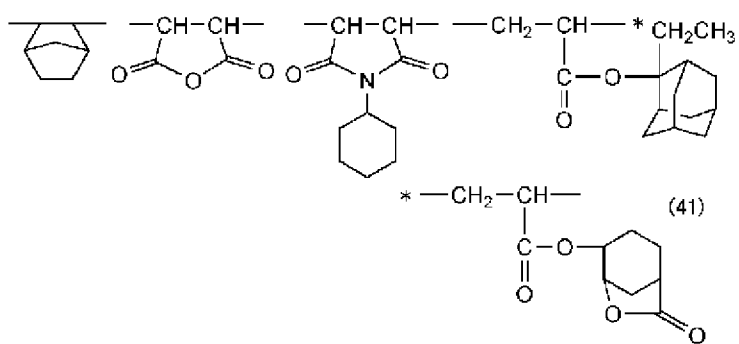
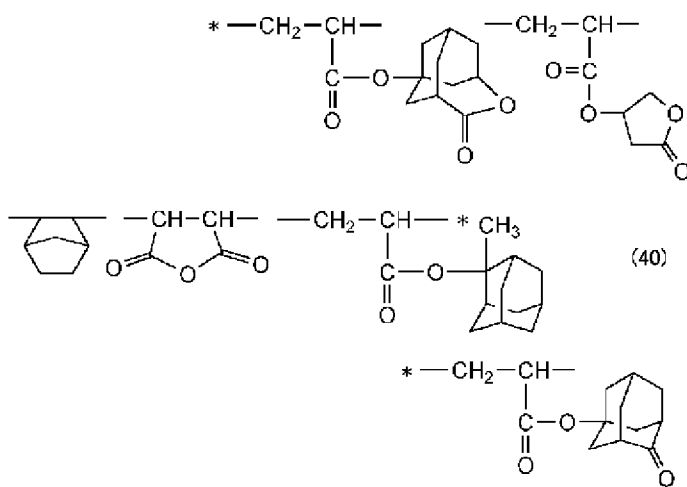
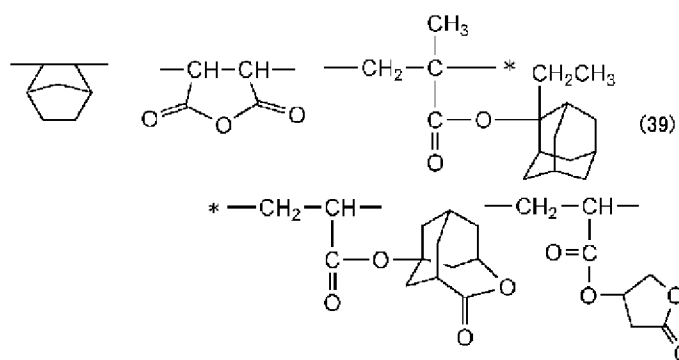
30

【0 2 7 2】

【化 1 0 8】

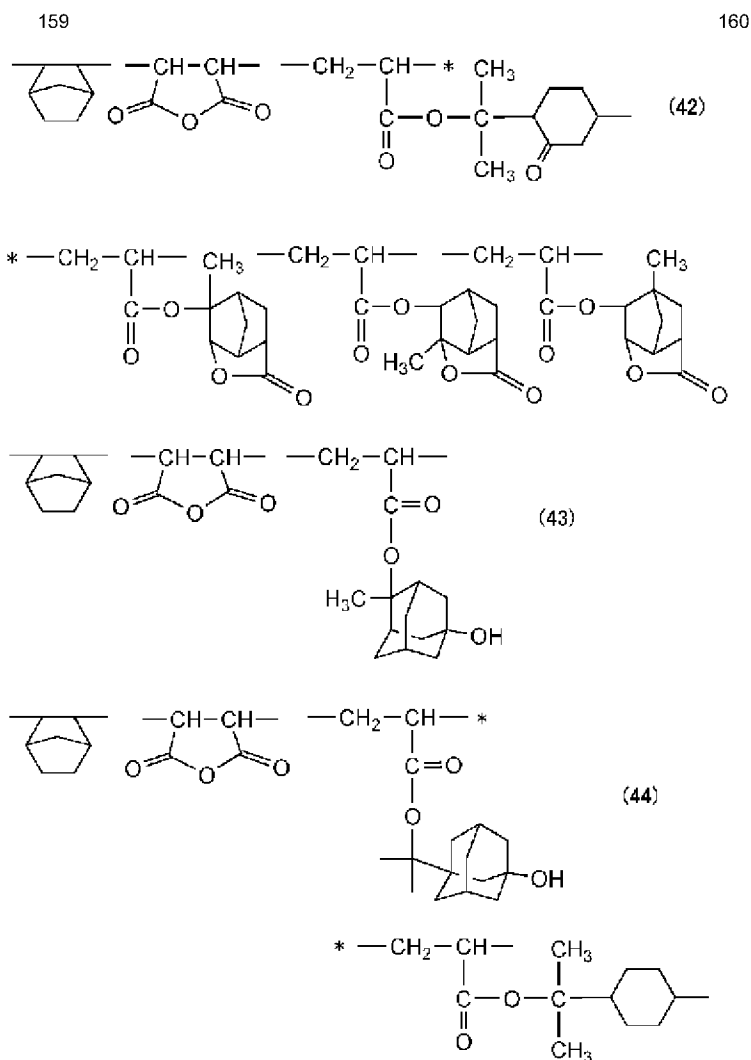
157

158



【0 2 7 3】

【化 1 0 9】



【0274】合成例（４） 樹脂（４５）の合成（ハイブリッド型）

ノルボルネンカルボン酸 t ブチルエステル、無水マレイン酸、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で20/20/35/25で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下65℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を3mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサンに投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=1/1溶媒に溶解させ5倍量のヘキサン/メチル t Buエーテルに投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出した。この作業

を再度繰り返す、乾燥、目的物である樹脂（４５）を得た。得られた樹脂（４５）のGPCによる分子量分析（RI分析）を試みたところ、ポリスチレン換算で11600（重量平均）、残留モノマーの量は0.4%であった。また、NMRスペクトルより樹脂（１）の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/2-メチル-2-アダマンチルアクリレート/ノルボルネンラクトンアクリレートをモル比で18/23/34/25であった。

【0275】合成例（４）と同様の方法で以下、樹脂（４６）～（６９）を合成した。以下に上記樹脂（４６）～（６９）の組成比、分子量を示す。

【0276】

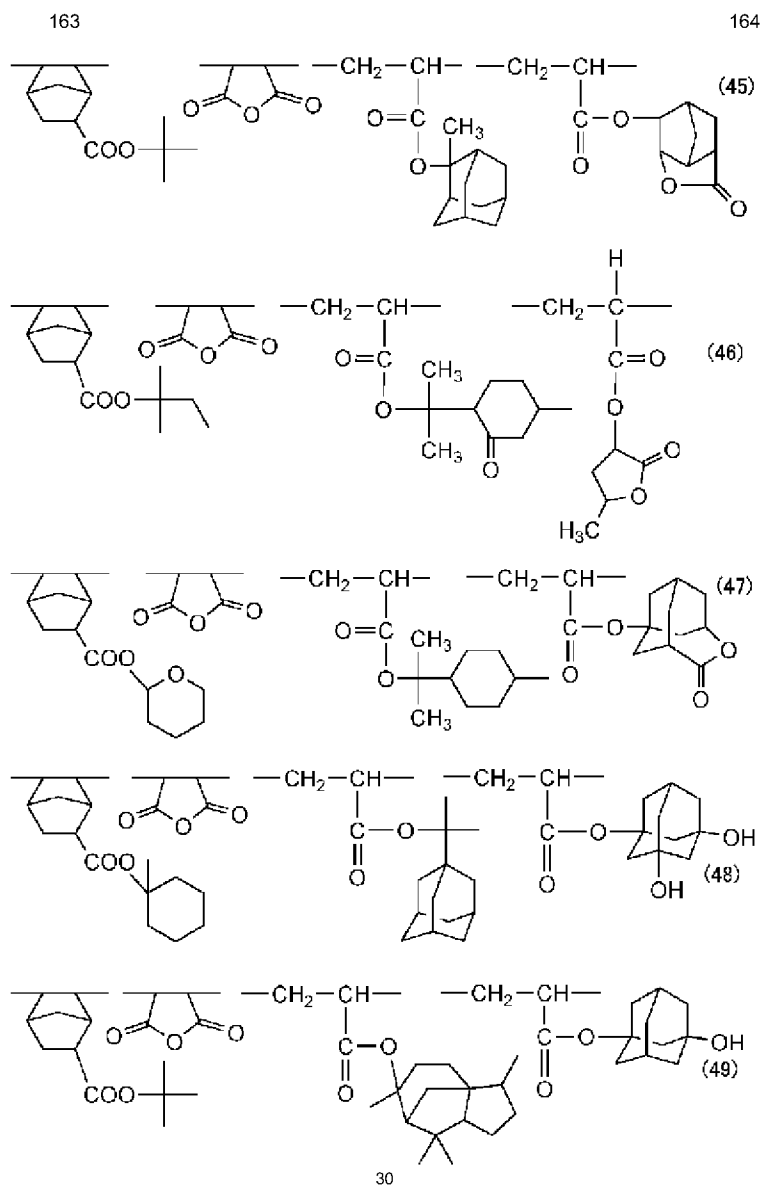
【表４】

表4

樹脂	脂環オレフィン	一般式(Ⅲ)モノマー (無水物等)	アクリルモノマー	Mw
46	24	29	31/16	12300
47	21	28	32/29	11100
48	22	27	28/23	11300
49	27	31	24/18	10700
50	32	38	20/10	9700
51	31	35	21/13	9200
52	29	35	20/16	8900
53	35	39	23/3	8700
54	28	36	22/14	10600
55	28/8	44	20	9100
56	30/6	42	22	7700
57	46	47/3	4	6300
58	37/6	48	9	6800
59	34/10	51	5	7400
60	41	43	10/6	6700
61	39	42	11/8	8800
62	36	42	10/12	9300
63	39	43	14/4	9800
64	38	42	15/5	9300
65	24	27	25/24	12600
66	19	24	40/17	9500
67	29	32	34/5	10400
68	20	25	26/5/24	13400
69	16	24	32/24/4	12700

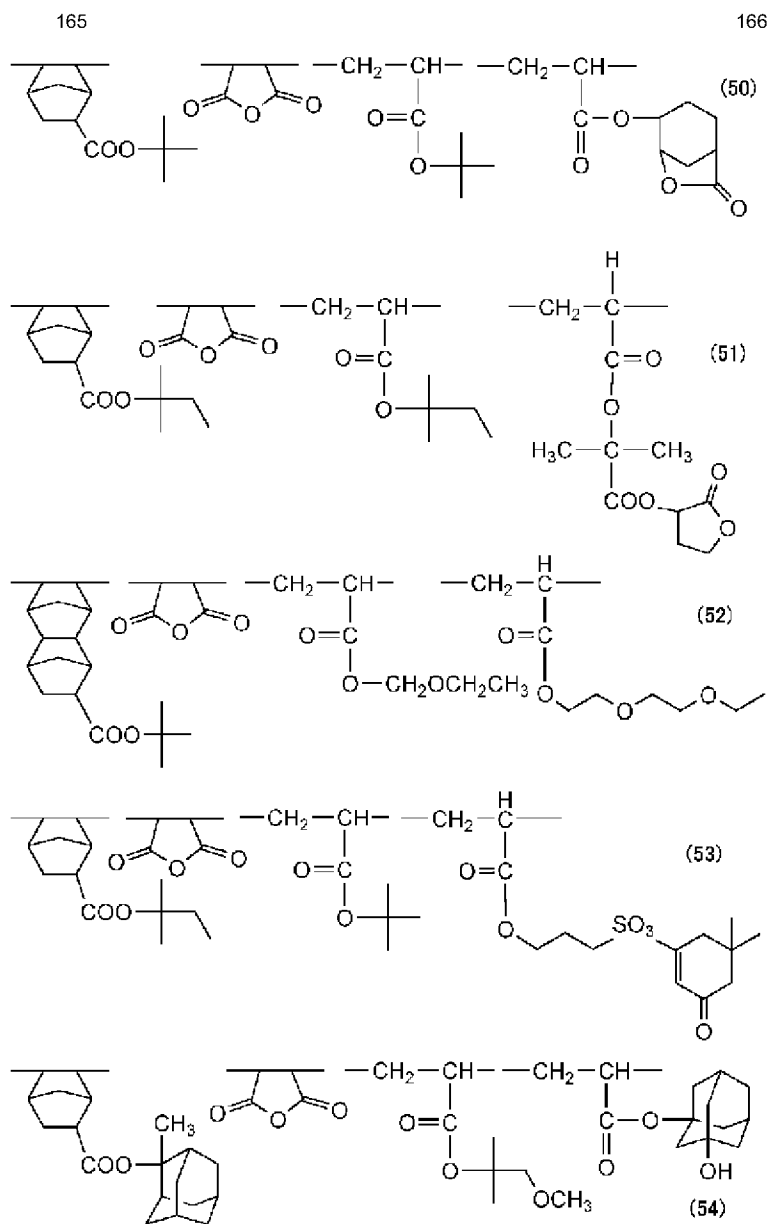
【0277】また、以下に上記樹脂(45)～(69)の構造を示す。

【0278】
【化110】



【0 2 7 9】

【化 1 1 1】



【0280】

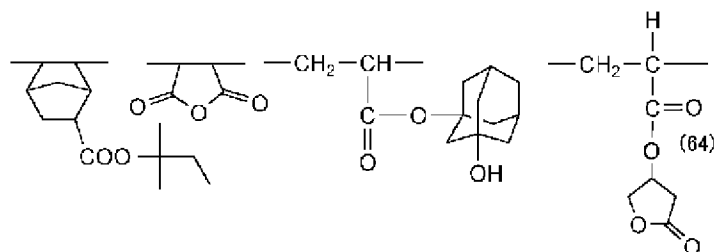
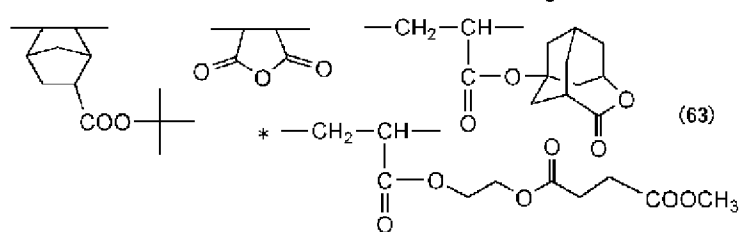
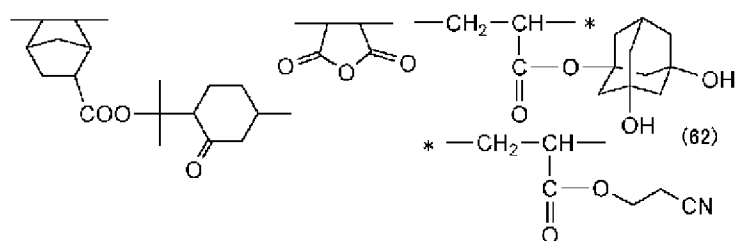
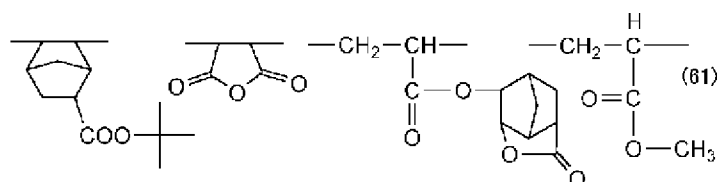
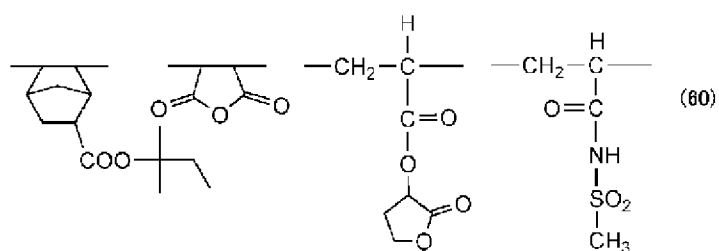
【化112】



【化 1 1 3】

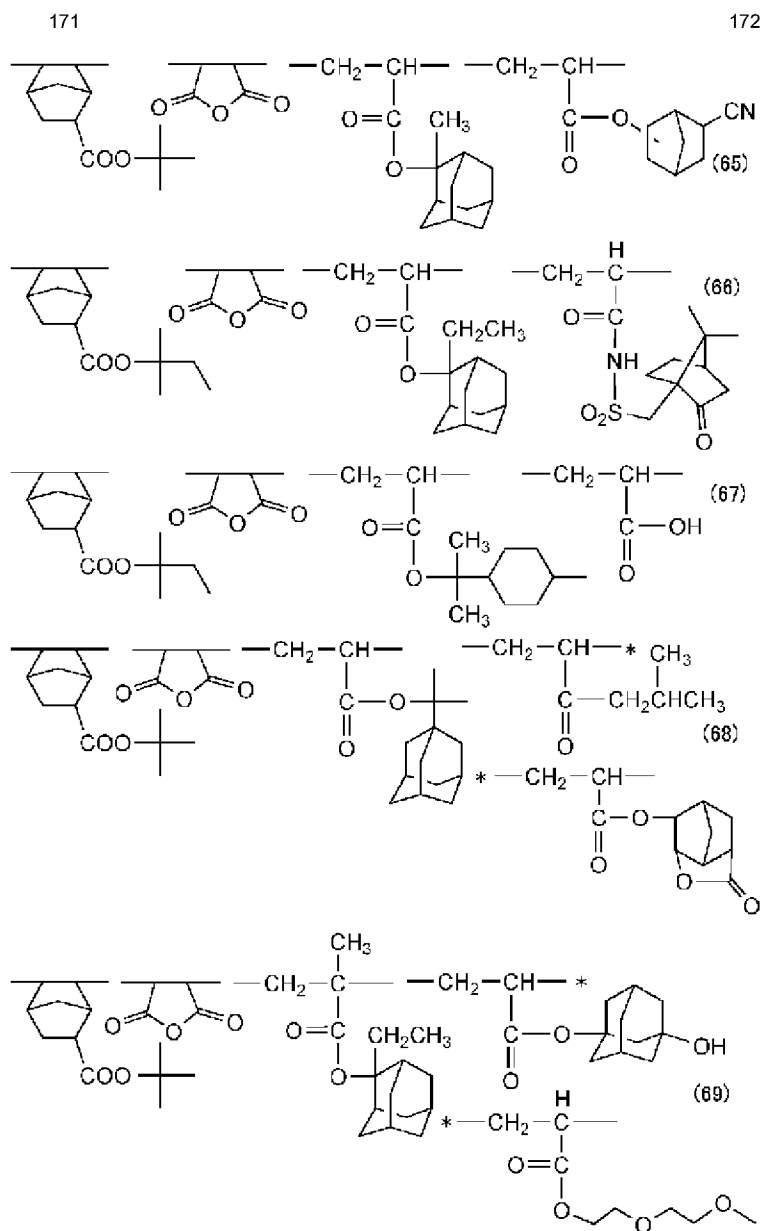
169

170



【 0 2 8 2 】

【 化 1 1 4 】



【0283】2. 実施例1～69及び比較例1

〔感光性組成物の調製と評価〕実施例1～69として、下記表5～8に示す各素材をPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）25gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。なお各素材の使用量は、酸分解性樹脂（b）は3.4g、光酸発生剤（a）は0.07g、塩基性化合物（c）は0.0035g、低分子化合物（f）は1.5g、界面活性剤（e）は100ppm（固形分に対して）であった。比較例1として、4-[1-（エトキシ）エトキシ]スチレンと4-ヒドロキシスチレンとのモル比35/65の共重合体 96.7重量部、トリフェニルスルホニウム・トリフレート 3重量部、トリブチルアミン 0.3重量部、下記（E-1） 100ppm（固形分に対して）を配合した20重量%PGMEA溶液を調製し、上記と同様にしてレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130℃、60秒間

真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.8μmのレジスト膜を得た。

【0284】表5～8中の各素材は、次の通りである。界面活性剤（E-1）として、メガファックR08（大日本インキ（株）製）を使用した。界面活性剤（E-2）として、トロイゾルS-366（トロイケミカエル（株）製）を使用した。また、塩基性化合物（c）として用いた「DBN」は1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー-5-エン、「DMA P」は4-N,N-ジメチルアミノピリジン、「DPA」はジイソプロピルアニリン、「TBA」はトリブチルアミンを示す。

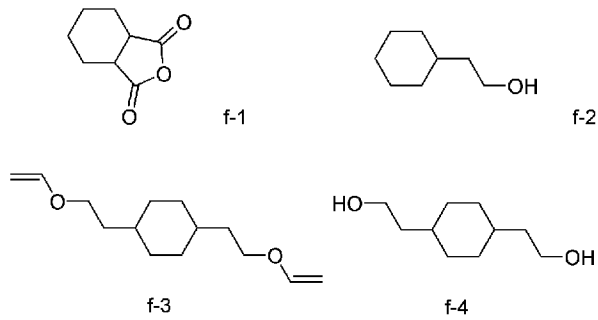
【0285】低分子化合物（f）として、次の化合物を使用した。

【0286】

【化115】

173

174



【0287】

【表5】

表 5

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 1	(1)	Z 3 3	DPA	E-1	f-1
実施例 2	(2)	Z 3 3	DPA	E-1	f-2
実施例 3	(3)	Z 3 4	DPA	E-1	f-3
実施例 4	(4)	Z 3 3	DPA	E-1	f-4
実施例 5	(5)	Z 3 3	TBA	E-1	f-1
実施例 6	(6)	Z 1 3	TBA	E-1	f-2
実施例 7	(7)	Z 1 3	TBA	E-1	f-3
実施例 8	(8)	Z 1 4	TBA	E-1	f-4
実施例 9	(9)	Z 1 4	TBA	E-1	f-1
実施例 10	(10)	Z 1 6	DBN	E-1	f-2
実施例 11	(11)	Z 5	DBN	E-1	f-3
実施例 12	(12)	Z 6	DBN	E-1	f-4
実施例 13	(13)	Z 3 3	DBN	E-1	f-1
実施例 14	(14)	Z 2	DBN	E-1	f-1
実施例 15	(15)	Z 2	DMAF	E-1	f-1
実施例 16	(16)	Z 2	DMAF	E-1	f-1
実施例 17	(17)	Z 1	DPA	E-1	f-2
実施例 18	(18)	Z 1 0	DPA	E-1	f-2
実施例 19	(19)	Z 1 0	TBA	E-1	f-2
実施例 20	(20)	Z 9	TBA	E-1	f-2

【0288】

【表6】

表 6

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 21	(21)	Z 3 3	TBA	E-2	f-2
実施例 22	(22)	Z 3 3	DPA	E-2	f-2
実施例 23	(23)	Z 3 3	DMAF	E-2	f-3
実施例 24	(24)	Z 3 3	DMAF	E-2	f-3
実施例 25	(25)	Z 3 4	DMAF	E-2	f-3
実施例 26	(26)	Z 3 4	DMAF	E-2	f-3
実施例 27	(27)	Z 3 4	TBA	E-2	f-4
実施例 28	(28)	Z 3	TBA	E-2	f-4
実施例 29	(29)	Z 3	TBA	E-2	f-4
実施例 30	(30)	Z 3	DMAF	E-2	f-4
実施例 31	(31)	Z 3	DPA	E-2	f-1
実施例 32	(32)	Z 3	DPA	E-2	f-2
実施例 33	(33)	Z 6	DPA	E-2	f-3
実施例 34	(34)	Z 6	TBA	E-2	f-4
実施例 35	(35)	Z 6	TBA	E-2	f-1
実施例 36	(36)	Z 3 3 / Z 6 (1/1)	TBA	E-2	f-2
実施例 37	(37)	Z 3 3	TBA	E-2	f-3
実施例 38	(38)	Z 5	TBA	E-2	f-4
実施例 39	(39)	Z 6	TBA	E-2	f-1
実施例 40	(40)	Z 3	TBA	E-2	f-1

【0289】

【表7】

表7

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 4 1	(4 1)	Z 1	DPA	E-1	なし
実施例 4 2	(4 2)	Z 1	DPA	E-1	なし
実施例 4 3	(4 3)	Z 3	DPA	E-1	なし
実施例 4 4	(4 4)	Z 3	DPA	E-1	なし
実施例 4 5	(4 5)	Z 3	DPA	E-1	なし
実施例 4 6	(4 6)	Z 3	DMAP	E-1	なし
実施例 4 7	(4 7)	Z 3 3	DMAP	E-1	なし
実施例 4 8	(4 8)	Z 3 0	DMAP	E-1	なし
実施例 4 9	(4 9)	Z 3 5	TBA	E-1	なし
実施例 5 0	(5 0)	Z 3 1	TBA	E-1	なし
実施例 5 1	(5 1)	Z 4 0	TBA	E-2	なし
実施例 5 2	(5 2)	Z 33/Z 26 (1/1)	DPA/DMAP (1/1)	E-2	なし
実施例 5 3	(5 3)	Z 33/Z 26 (1/1)	DPA/DMAP (1/1)	E-1/E-2 (1/1)	なし
実施例 5 4	(5 4)	Z 33/Z 22 (1/1)	TBA/DPA (1/1)	E-1	なし
実施例 5 5	(5 5)	Z 33/Z 12 (2/1)	TBA	E-1	なし
実施例 5 6	(5 6)	Z 3	DMAP	E-1	なし
実施例 5 7	(5 7)	Z 1	DPA	E-1	なし
実施例 5 8	(5 8)	Z 1 3	DPA	E-1	なし
実施例 5 9	(5 9)	Z 5	DMAP	E-1	なし
実施例 6 0	(6 0)	Z 1 0	TBA	E-1	なし

【0290】

【表8】

表8

	酸分解性樹脂 (b)	光酸発生剤 (a)	塩基性化合物 (c)	界面活性剤 (e)	低分子化合物 (f)
実施例 6 1	(6 1)	Z 2	DPA	E-1	なし
実施例 6 2	(6 2)	Z 5	DPA	E-1	なし
実施例 6 3	(6 3)	Z 2/Z 5 (1/1)	DPA	E-1	なし
実施例 6 4	(6 4)	Z 33/Z 29 (1/1)	DMAP	E-1	なし
実施例 6 5	(6 5)	Z 14/Z 26 (1/1)	TBA/DPA (1/1)	E-1	なし
実施例 6 6	(6 6)	Z 3 3	DMAP	E-1	なし
実施例 6 7	(6 7)	Z 1 3	DPA	E-1	なし
実施例 6 8	(6 8)	Z 5	DPA	E-1	なし
実施例 6 9	(6 9)	Z 4	DMAP	E-1	なし

【0291】このレジスト膜に、193nmArFエキシマレーザステッパ（NA=0.60）を用いて露光を行った。露光後130℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。さらに、そのシリコンウェハーを160℃ホットプレートで60秒間加熱を行った。このようにして得られたシリコンウェハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表9～12に示す。

【0292】解像力はコンタクトホール0.18μmマスクパターンを0.15μmに再現する露光量における0.15μmのホールをサーマルフロー処理によって到達した解像力を示す。得られたレジストパターンを光学顕微鏡あるいはSEMで観察しプロファイルの評価した。十分使用可能なパターンを◎、使用不可能なパターンを×とした。さらに、現像欠陥については、6インチウェハー上にレジスト液を塗布し、その際の現像欠陥に対応する異物の数を測定し、現像欠陥の数が非常に少ないものを◎、少ないものを○、多いものを×とした。

【0293】

【表9】

表9

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 1	0.12	◎	◎
実施例 2	0.12	◎	◎
実施例 3	0.12	◎	◎
実施例 4	0.12	◎	◎
実施例 5	0.12	◎	◎
実施例 6	0.12	◎	◎
実施例 7	0.12	◎	◎
実施例 8	0.115	◎	◎
実施例 9	0.12	◎	◎
実施例 10	0.12	◎	◎
実施例 11	0.115	◎	◎
実施例 12	0.12	◎	◎
実施例 13	0.12	◎	◎
実施例 14	0.12	◎	◎
実施例 15	0.12	◎	◎
実施例 16	0.115	◎	◎
実施例 17	0.12	◎	◎
実施例 18	0.12	◎	◎
実施例 19	0.12	◎	◎
実施例 20	0.12	◎	◎

【0294】

【表10】

表 10

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 21	0.12	◎	◎
実施例 22	0.12	◎	◎
実施例 23	0.12	◎	◎
実施例 24	0.12	◎	◎
実施例 25	0.115	◎	◎
実施例 26	0.12	◎	◎
実施例 27	0.12	◎	◎
実施例 28	0.12	◎	◎
実施例 29	0.12	◎	◎
実施例 30	0.12	◎	◎
実施例 31	0.12	◎	◎
実施例 32	0.12	◎	◎
実施例 33	0.115	◎	◎
実施例 34	0.12	◎	◎
実施例 35	0.12	◎	◎
実施例 36	0.12	◎	◎
実施例 37	0.12	◎	◎
実施例 38	0.12	◎	◎
実施例 39	0.12	◎	◎
実施例 40	0.12	◎	◎

【0295】

【表 11】

表 11

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 41	0.12	◎	○
実施例 42	0.12	◎	○
実施例 43	0.12	◎	○
実施例 44	0.12	◎	○
実施例 45	0.12	◎	○
実施例 46	0.12	◎	○
実施例 47	0.12	◎	○
実施例 48	0.12	◎	○
実施例 49	0.125	◎	○
実施例 50	0.12	◎	○
実施例 51	0.125	◎	○
実施例 52	0.12	◎	○
実施例 53	0.12	◎	○
実施例 54	0.12	◎	○
実施例 55	0.125	◎	○
実施例 56	0.12	◎	○
実施例 57	0.12	◎	○
実施例 58	0.12	◎	○
実施例 59	0.12	◎	○
実施例 60	0.125	◎	○

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03
 BE00 BE10 BG00 CB41 CC04
 CC20 FA01 FA12
 2H096 AA25 BA11 DA01 EA05 FA01
 HA01 HA05 HA30
 5F046 LA18

【0296】

【表 12】

表 12

	サーマルフロー後の 限界解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥
実施例 61	0.12	◎	○
実施例 62	0.12	◎	○
実施例 63	0.12	◎	○
実施例 64	0.12	◎	○
実施例 65	0.12	◎	○
実施例 66	0.12	◎	○
実施例 67	0.125	◎	○
実施例 68	0.12	◎	○
実施例 69	0.12	◎	○
比較例 1	解像せず	—	—

【0297】表 9～12 の結果から、本発明に係る各実施例のポジ型感光性組成物は、サーマルフロー加熱によってきれいなシュリンクが起こり、サーマルフロー加熱後に良好な限界解像力、プロファイル等を有していることが明らかである。

【0298】

【発明の効果】本発明によれば、サーマルフロー適性を有する化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物が得られ、より微細なパターンを実現することができる。